

Mikrostrukturierung anorganischer Funktionsmaterialien durch templatbasierte Synthese – Hohlpartikel für Thermometrie und Katalyse

Template-directed synthesis and microstructuring of inorganic functional materials – hollow particles for thermometry and catalysis



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

Dissertation

von Lothar Bischoff, M.Sc.

Erstgutachterin: Prof. Dr. Barbara Albert

Zweitgutachterin: Dr. Christina S. Birkel

Darmstadt 2018

Tag der Einreichung:

15. Februar 2018

Tag der mündlichen Prüfung:

16. April 2018

Bischoff, Lothar: Mikrostrukturierung anorganischer Funktionsmaterialien durch
templatbasierte Synthese – Hohlpartikel für Thermometrie und Katalyse
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>

Für meine Frau Michaela,
meine Familie und meine Freunde.

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von August 2014 bis Dezember 2017 im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Das Forschungsprojekt wurde in Kooperation mit dem Fachgebiet Reaktive Strömungen und Messtechnik (RSM) am Fachbereich Maschinenbau der Technischen Universität Darmstadt bearbeitet. In diesem Rahmen wurden Untersuchungen mit der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Andreas Dreizler, insbesondere mit Herrn M. Stephan, durchgeführt. Herr Stephan führte die in dieser Arbeit diskutierten spektroskopischen Messungen an verschiedenen Substanzen durch und war für den Aufbau des hierzu benötigten Prüfstandes verantwortlich.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder wurden auf Fachtagungen vorgestellt:

Lothar Bischoff, Michael Stephan, Christina S. Birkel, Christian F. Litterscheid, Andreas Dreizler, Barbara Albert, Multiscale and luminescent, hollow microspheres for gas phase thermometry, *Scientific Reports* **2018**, 8, 602.

Lothar Bischoff, Michael Stephan, Christina S. Birkel, Christian F. Litterscheid, Andreas Dreizler, Barbara Albert, *Synthesis of luminescent, hollow microsphere ceramics for thermometry measurements*, Poster, School on Clean and Renewable Energy Technologies via Chemical Route, 27. November - 02. Dezember **2017**, Bangalore, Indien.

Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. *Barbara Albert* für die Möglichkeit der Verwirklichung der vorliegenden Dissertation bedanken. Ihre Bemühungen, Finanzierungen, sowie vielzähligen Forschungsinteressen sorgen sowohl dafür, dass diverse Absolventen umfangreiche Erfahrungen im Bereich der Anorganischen Chemie sammeln, als auch ihre Forschungsarbeiten auf derartigen Themengebieten durchführen können.

Außerdem gebührt mein Dank Frau Dr. *Christina S. Birkel*, die neben der Klärung von diversen bürokratischen Hürden einen großen Teil zur Organisation und Verwirklichung der vorliegenden Thematik beisteuerte. Zudem konnte sie fortwährend bei Problemstellungen mit guten Ratschlägen aushelfen und dadurch interessante Diskussionen anregen.

Des Weiteren danke ich insbesondere Frau Dr. *Christin Hamm*, die mein Interesse zur Anorganischen Chemie weckte und bei alltäglichen sowie fachlichen Fragestellungen bzw. Unklarheiten immer wieder beratend zur Verfügung stand.

Frau Dr. *Kathrin Hofmann* möchte ich für die Mithilfe zur Klärung von anspruchsvollen röntgenographischen Analysen danken.

Danke an Dr. *Christian Litterscheid*, der stetig gute Ratschläge und Ideen einbringen konnte und dessen Anwesenheit immer für eine angenehme Atmosphäre sorgte.

Zudem möchte ich mich beim gesamten Arbeitskreis Albert, besonders bei Dr. *Murat Gürsoy*, *Maximilian Gatterdam*, *Nalan Kalyon*, Dr. *Maren Lepple*, *Andreas Reitz* und *Jörg Steffan*, bedanken. Aufgrund stetiger Hilfsbereitschaft konnten praktische sowie theoretische Arbeiten deutlich erleichtert werden. Außerdem führten verschiedene gemeinschaftliche Projekte zu einem sehr guten Arbeitsklima.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Prof. Dr. *Andreas Dreizler* sowie seiner Forschungsgruppe am RSM, insbesondere *Michael Stephan* und *Florian Zentgraf*, für die gut funktionierende und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Abschließend noch ein großes Dankeschön an meine Frau *Michaela*, meine Familie und meine Freunde, sowie alle anderen, die durch Diskussionen und andere Hilfestellungen eine große Unterstützung beim Anfertigen der vorliegenden Arbeit ausmachten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	4
2.1	Synthesemethoden und Chemikalien	4
2.2	Charakterisierungsmethoden	6
2.2.1	Röntgenbeugung	6
2.2.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	6
2.2.1.2	Rietveld-Verfeinerung	7
2.2.2	Abbildende Methoden	10
2.2.2.1	Allgemeines	10
2.2.2.2	Digitalmikroskopie	10
2.2.2.3	Rasterelektronenmikroskopie	11
2.2.2.4	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	12
2.2.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie	13
2.2.3	Laserspektroskopie und Thermometrie	15
2.2.3.1	Lumineszenz von anorganischen Leuchtstoffen	15
2.2.3.2	Lumineszenz durch Dotierung	17
2.2.3.3	Thermometrie	18
2.2.4	Thermische Analyse	25
2.2.4.1	Spezifische Wärmekapazität	25
2.2.4.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	25
2.2.5	Oberflächenbestimmung nach Brunauer-Emmett-Teller	28
3	Spezieller Teil	30
3.1	Stand der Literatur	30
3.1.1	Anorganische Hohlpartikel	30
3.1.2	Ausgewählte thermographische Phosphore	34
3.1.2.1	Allgemeines	34
3.1.2.2	Europium-dotiertes Yttriumoxid	34
3.1.2.3	Yttriumsilicat-Phosphore	40
3.1.2.4	Yttrium-Aluminium-Granat dotiert mit Lanthanoiden	43
3.1.2.5	Yttriumoxidsulfid-Leuchtstoffe	46
3.1.2.6	M ₂ SiO ₄ :Eu-Leuchtstoffe (M = Ca, Sr, Ba)	48
3.2	Templatpartikel	50
3.3	Herstellung von Yttriumoxid-Mikrohohlpartikeln	55
3.3.1	Synthese und Charakterisierung von mit Europium dotiertem Yttriumoxid	55

3.3.2	Elektronenmikroskopie an $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Partikeln	57
3.3.3	Dotierung von Yttriumoxid mit Europium	60
3.3.4	Dynamische Differenzkalorimetrie an $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$	62
3.3.5	Brunauer-Emmett-Teller-Untersuchung der $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln	63
3.3.6	Laserspektroskopie an $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlpartikeln	63
3.3.7	Beeinflussung der Mikrostrukturierung von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln	66
3.3.8	Schlussfolgerungen	71
3.3.9	Synthese und Charakterisierung von mit Terbium dotiertem Yttriumoxid	72
3.3.10	Elektronenmikroskopie an $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ -Partikeln	75
3.3.11	Dotierung von Yttriumoxid mit Terbium	76
3.3.12	Laserspektroskopie an $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ -Mikrohohlpartikeln	78
3.3.13	Schlussfolgerungen	79
3.3.14	Synthese und Charakterisierung von mit Europium und Terbium dotiertem Yttriumoxid	80
3.3.15	Elektronenmikroskopie an $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu,Tb}$ -Partikeln	82
3.3.16	Codotierung von Yttriumoxid mit Europium und Terbium	82
3.3.17	Laserspektroskopie an $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu,Tb}$ -Mikrohohlpartikeln	83
3.3.18	Schlussfolgerungen	85
3.4	Herstellung von Yttriumsilicat-Mikrohohlpartikeln	87
3.4.1	Synthese und Charakterisierung von Europium-dotiertem Yttriumsilicat	87
3.4.2	Elektronenmikroskopie an $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ -Partikeln	89
3.4.3	Laserspektroskopie an $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ -Mikrohohlpartikeln	89
3.4.4	Schlussfolgerungen	90
3.4.5	Synthese und Charakterisierung von Terbium-dotiertem Yttriumsilicat	91
3.4.6	Elektronenmikroskopie an $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ -Partikeln	93
3.4.7	Dotierung von Yttriumsilicat mit verschiedenen Terbium-Konzentrationen	94
3.4.8	Laserspektroskopie an $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ -Mikrohohlpartikeln	95
3.4.9	Schlussfolgerungen	97
3.5	Darstellung von Hohlpartikeln mit Aluminium-Precursoren	99
3.5.1	Synthese und Charakterisierung von Hohlpartikeln aus Aluminiumoxid	99
3.5.2	Elektronenmikroskopie an Al_2O_3 -Partikeln	101
3.5.3	Schlussfolgerungen	101
3.5.4	Synthese und Charakterisierung von Hohlpartikeln bestehend aus Yttrium-Aluminium-Granat dotiert mit Europium	102
3.5.5	Elektronenmikroskopie an YAG:Eu -Partikeln	104
3.5.6	Schlussfolgerungen	105
3.6	Weitere Hohlpartikel für Lumineszenz und Katalyse	106
3.6.1	Umwandlung von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ zu mit Europium dotiertem Yttriumoxidsulfid	106

3.6.1.1	Substitution von Sauerstoff durch Schwefel in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$	106
3.6.1.2	Elektronenmikroskopie an mit Schwefel umgesetzten Partikeln	109
3.6.1.3	Schlussfolgerungen	110
3.6.2	Darstellung von Mikrohohlpartikeln aus Bariumsilicat	111
3.6.2.1	Synthese und Charakterisierung von Hohlpartikeln bestehend aus $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$	111
3.6.2.2	Elektronenmikroskopie an $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$ -Partikeln	112
3.6.2.3	Schlussfolgerungen	114
3.6.3	Darstellung kristalliner Cer(IV)- und Cer(III)oxid-Mikrohohlpartikel	115
3.6.3.1	Stand der Literatur	115
3.6.3.2	Synthese und Charakterisierung von Cer(IV)oxid Mikrohohlpartikeln	117
3.6.3.3	Reduktion von Cer(IV)oxid- zu Cer(III)oxid-Mikrohohlpartikeln	119
3.6.3.4	Elektronenmikroskopie an Cer(IV)oxid	121
3.6.3.5	Brunauer-Emmett-Teller-Untersuchung der CeO_2 -Mikrohohlkugeln	123
3.6.3.6	Schlussfolgerungen	123
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	125
5	Anhang.....	127
5.1	Pulverdiffraktogramme.....	127
5.1.1	SiO_2 -Templat (EPRUI-Si-30).....	127
5.1.2	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, hergestellt mit verschiedenen Synthesebedingungen	127
5.1.3	Y_2O_3 , codotiert mit Europium und Terbium	129
6	Literaturverzeichnis.....	130
7	Abbildungsverzeichnis.....	140

1 Einleitung

In der heutigen Zeit, in der die Weltbevölkerung sich stetig vergrößert und Ressourcen jeglicher Art, sei es sauberes Trinkwasser, Nahrungsmittel oder Brennstoffe, immer knapper werden,¹ gilt es Möglichkeiten zu finden und zu entwickeln, welche darauf abzielen, dem Trend der ansteigenden Rohstoffknappheit entgegenzuwirken.² Dies bedeutet, dass Energie, welche benötigt wird, um Rohstoffe zu erzeugen, eingespart werden muss oder dass Energie, welche aus Rohstoffen gewonnen wird, effizienter genutzt werden muss. Es ist Aufgabe der Forschung, neue Konzepte bereitzustellen, mit welchen bekannte Prozesse verbessert oder durch neue, effizientere ersetzt werden können. Ein klassisches Beispiel für die Verbesserung bereits bekannter Prozesse ist die Katalyse. Durch Katalysatoren werden chemische Reaktionen auf verschiedene Arten beeinflusst, sodass die benötigte Aktivierungsenergie zur Umsetzung der Ausgangsstoffe deutlich verringert wird, wodurch im Gesamtprozess erheblich Energie eingespart werden kann. Folglich werden natürlich Kosten gespart, weshalb auch wirtschaftlich gesehen ein hohes Maß an Interesse bezüglich derartiger Materialien besteht. Zusätzlich zu den wirtschaftlichen Aspekten gibt es noch weitere Gründe, Materialien zur Steigerung der Effizienz von Energie- und Materie-Umwandlungsprozessen zu entwickeln.^{3,4} Mit an oberster Stelle steht der Klimaschutz, also die Verringerung von umweltschädigenden Abgasen, was zum einen durch bessere Katalysatoren verwirklicht, jedoch auch durch Optimierung der einzelnen Prozesse verbessert werden kann.^{2,5} Um solche Optimierungen durchführen zu können, ist es von erheblichem Vorteil, die zu betrachtenden Prozesse möglichst detailliert zu kennen und den Einfluss von Prozessparametern zu verifizieren. Betrachtet man Verbrennungstechnologien, wie z.B. Gasturbinen oder Verbrennungsmotoren, so wird schnell klar, dass viele verschiedene Faktoren Einfluss auf die Effizienz der Maschinen haben.^{6,7} Dazu gehören die Bauteil-Geometrie, der Kraftstoff, die Kühlung, die Betriebstemperatur und viele weitere Einflussparameter. Die Kenntnis über den detaillierten Einfluss all dieser Parameter führt letztendlich zu der Möglichkeit, energieoptimierte Verbrennungsmaschinen zu entwickeln. Das Ganze ist dabei nicht nur auf Verbrennungstechnologien beschränkt, sondern kann auf Wärmeübertragungsprozesse jeglicher Art ausgeweitet werden.⁸ Dazu zählen neben den Abgasuntersuchungen auch Untersuchungen der Gasströme, z.B. mittels Particle Image Velocimetry (PIV), oder der Temperaturverläufe durch thermometrische Messungen.⁹ Wie unschwer vorstellbar, sind thermometrische Messungen mittels Thermometer in gewissen Apparaturen nicht realisierbar. Insbesondere bewegte Bauteile, wie z.B. der Kolbenraum eines Verbrennungsmotors, gestalten sich als Herausforderung.¹⁰ Zudem ist es unabdingbar, nicht nur einzelne Punktmessungen, wie sie mit Thermometern

möglich sind, zu machen, sondern tatsächliche Temperaturfelder aufzuzeichnen,¹¹ um heiße bzw. kalte Stellen im laufenden Betrieb festzustellen und zu beseitigen. Daher sind thermographische Phosphore, also Materialien, die unter UV-Anregung leuchten und ihre Leuchteigenschaften mit der Temperatur verändern, äußerst geeignet, um solche Messungen durchzuführen.^{8,9} Diese hochtemperaturstabilen, keramischen Materialien können auf Bauteile (Wand, Zylinderkopf, u.a.) aufgebracht werden, aber auch vermischt mit dem Brennstoff in die Brennkammern geleitet, verwirbelt und nach vorheriger Kalibrierung zur orts aufgelösten Temperaturmessung verwendet werden. Außerdem können die Trajektorien der Partikel mittels Hochgeschwindigkeitskameras nachverfolgt werden, wodurch Skalarfelder der Gas- bzw. Flammströmungen bestimmt werden können, was dem Messprinzip der PIV entspricht. Somit besteht die Möglichkeit, Thermometrie und PIV zu koppeln und orts- und zeitaufgelöst während des laufenden Betriebs eines Verbrennungsprozesses durchzuführen, wodurch ein großer Schritt in Richtung der Prozessoptimierung verwirklicht werden kann.^{6,12}

Ein limitierender Faktor dieser Messungen ist das oftmals geringe Signal-Rausch-Verhältnis der verwendeten Leuchtstoffe. Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten werden Leuchtstoffe benötigt, die eine hohe Lumineszenzintensität in Verbindung mit relativ kurzen Abklingzeiten aufweisen. Gleichzeitig müssen die verwendeten Partikel ein schnelles Folgevermögen (thermisch sowie fluidisch) zeigen, da typische strömungsmechanische Zeitskalen im Bereich $<1\ \mu\text{s}$ bis zu $150\ \mu\text{s}$ liegen. Bisher kamen für die Gasphasenthermometrie nahezu ausschließlich Vollpartikel zum Einsatz.¹³ Um ein hinreichend gutes Folgevermögen zu gewährleisten, sind diese Partikel auf Durchmesser von maximal $3\ \mu\text{m}$ beschränkt. Das liegt unter anderem in den hohen Dichten ($4\text{-}5\ \text{g/cm}^3$) der keramischen Leuchtstoffe begründet.⁹ Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Prognose, dass eine signifikante Verbesserung der Thermometrie erreicht würde, wenn Leuchtstoffpartikel mit größerem Durchmesser und geringerer Dichte verwendet werden könnten. Dadurch könnte eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses aufgrund des erhöhten Absorptionsquerschnitts in Kombination mit einem schnellen Folgevermögen resultieren. Somit besteht ein großes Interesse an der Herstellung derartiger Materialien.

Daher war es das Ziel dieser Arbeit, besondere anorganische Funktionsmaterialien in Form von Hohlkugeln zu entwickeln, die für *in situ*-Thermometriemessungen in der Gasphase geeignet sind. In Hinblick auf die gestellten Anforderungen bezüglich der Anwendung in Strömungsumgebungen wurde darauf abgezielt, mikroskalige Hohlpartikel mit geringer Wandstärke zu synthetisieren. Neben dem positiven Effekt der Materialersparnis konnte dadurch ein hohes fluidisches Folgevermögen sowie eine schnelle

Umgebungstemperaturadaption erreicht werden. Die Syntheseroute für Hohlpartikel wurde außerdem auf ausgewählte Katalysatoren übertragen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Synthesemethoden und Chemikalien

In der vorliegenden Arbeit wurden für alle Synthesen von anorganischen Hohlpartikeln templatbasierte Methoden gewählt. Dafür wurden verschiedene Template genutzt oder synthetisiert und anschließend mit Vorläuferverbindungen beschichtet. Die Beschichtung der Template erfolgte immer aus Lösung, woraufhin die Vorläuferverbindungen durch thermische Behandlung in geeigneter Atmosphäre in die gewünschten Produkte überführt wurden. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien.

Name	Formel	Reinheit \geq / %	Anbieter
Aluminium(III)-nitrat-Nonahydrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98,5	Merck
Barium(II)-nitrat	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99	Merck
Cer (Stücke)	Ce	99,9	Smart Elements
Cer(III)-nitrat-Hexahydrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	ChemPur
Europium(III)-nitrat-Hexahydrat	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Acros Organics
Fructose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	98	Fisher
Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	99,9	Fisher
Harnstoff	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	99,5	Acros Organics
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	99,5	Sigma-Aldrich
Resorcin	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	98	Fisher
Schwefel	S	99,5	Acros Organics
Terbium(III)-nitrat-Hexahydrat	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	ChemPur
Tetraethylorthosilicat (TEOS)	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	99	Merck
Yttrium(III)-nitrat-Hexahydrat	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	ChemPur

Als Template kamen die folgenden Substanzen zum Einsatz: Zum einen wurden Kohlenstoffpartikel in Autoklaven hergestellt. Zum anderen wurden kommerziell erhältliche Silicat-, Aluminium- und Polymerpartikel benutzt. Die Template wurden teilweise funktionalisiert. Im Falle der verwendeten Polymerpartikel, welche aus Polyacrylaten bestehen, war eine Funktionalisierung durch Verseifung mittels Natronlauge zur Bildung von $-\text{OH}$ und $-\text{COOH}$ Gruppen an der Oberfläche nötig. Im Anschluss wurden die Templat-Suspensionen mit Lösungen der benötigten Metallionen versetzt. Durch Zugabe geeigneter Reagenzien wurden die Metallionen dann auf der Oberfläche gefällt. Dies geschah unter anderem durch die Änderung des pH-Wertes und die Bildung von Metallhydroxiden. In der vorliegenden Arbeit wurden die Fällungen, in Anlehnung an die Synthese von JIA *et al.*,¹⁴ oftmals mit Hilfe von Harnstoff, welcher durch Erhitzen in wässriger Lösung zur Zersetzung

gebracht wurde, durchgeführt. Dabei entstehen Hydroxid- (OH^-) und Carbonat-Ionen (CO_3^{2-}), welche zur langsamen, kontrollierten Bildung von Metall-Hydroxiden bzw. Metall-Hydroxid-Carbonaten führen. Anschließend wurden die an der Oberfläche erzeugten Vorläuferverbindungen mit den Templatpartikeln durch Separation von der restlichen Lösung und eventuell vorliegenden freien Vorläuferpartikeln getrennt, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und mittels Ethanol und Diethylether getrocknet. Die dadurch erhaltenen, beschichteten Partikel wurden durch thermische Behandlung an Luft oder unter reduzierender Atmosphäre in die gewünschten Verbindungen in Form von Hohlpartikeln überführt.

2.2 Charakterisierungsmethoden

2.2.1 Röntgenbeugung

2.2.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Um einzelne Reflexe aus Beugungsexperimenten mit Röntgenstrahlung zu erhalten, ist es notwendig, monochromatische Röntgenstrahlung zu erzeugen und zu verwenden. Dafür kommen sogenannte Röntgenröhren zum Einsatz, die je nach eingesetztem Element charakteristische Röntgenstrahlung ausstrahlen. Um dies zu verwirklichen, werden freie Elektronen an der Emissionskathode erzeugt und mittels einer angelegten Spannung in Richtung Anode beschleunigt. Als Anodenmaterial dienen hochreine Metallplatten, z.B. aus Kupfer oder Molybdän, auf welche der gebildete Elektronenstrahl fokussiert wird. Bei Auftreffen des Elektronenstrahls auf die verwendete Metallplatte werden kernnahe Elektronen zum Beispiel aus der K-Schale geschlagen, wodurch Elektronenlöcher entstehen. Die dadurch erzeugten Ionen befinden sich in einem angeregten Zustand, welcher relaxiert, indem ein Elektron aus einer höheren Schale unter Abgabe von Energie in die Elektronenlücke bei niedrigerer Energie übergeht. Die Abgabe der Energie erfolgt als Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge aufgrund der Energiedifferenz der Energieniveaus der Atome elementspezifisch, also charakteristisch, ist. Jedoch können Elektronen aus verschiedenen Energieniveaus relaxieren, weshalb charakteristische Röntgenstrahlung unterschiedlicher Wellenlängen gleichzeitig erzeugt wird. Diese polychromatische Röntgenstrahlung kann mit Hilfe eines Monochromators getrennt werden, sodass Röntgenstrahlung einer definierten Wellenlänge für das Beugungsexperiment zur Verfügung steht. Bei solch einem Monochromator handelt es sich z.B. um einen Germanium-Einkristall, welcher im Strahlengang derart positioniert wird, dass lediglich eine konstruktive Interferenz für die $K_{\alpha 1}$ -Strahlung vorliegt.¹⁵

Um die Qualität der hergestellten Proben möglichst gut zu ermitteln, wurden im Rahmen dieser Arbeit alle Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Dafür wurde ein Röntgenpulverdiffraktometer *Stadi P* der Firma *STOE & Cie GmbH Darmstadt* verwendet. Dieses wird in Transmissionsgeometrie betrieben und ist mit einem *Dectris Mythen 1K*-Detektor bestückt. Außerdem werden alle Proben während der Messungen orthogonal zum Röntgenstrahl rotiert. Der schematische Aufbau des Diffraktometers ist in Abbildung 1 gezeigt.

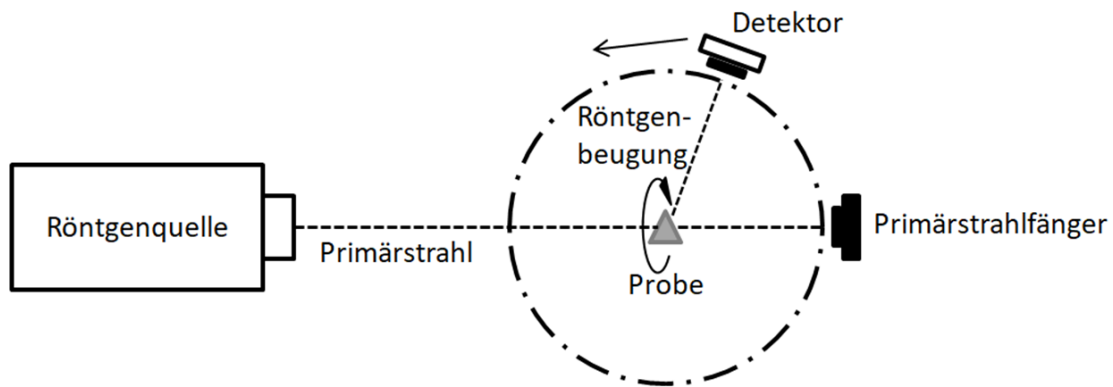


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktometers mit Transmissionsgeometrie.

Vermessen wurden pulverförmige, rotierende Proben, was bedeutet, dass die Netzebenen der einzelnen Kristallite zufällig und statistisch im Strahlengang angeordnet waren. Außerdem wurden alle Proben, sofern nicht anders vermerkt, auf Folien-Streifen (3M Scotch Magic 810) präpariert und mit monochromatischer Kupfer-Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) bestrahlt. Zudem fanden alle Messungen bei Raumtemperatur statt. Eine Zuordnung der detektierten Reflexlagen erfolgte mit Hilfe des Programms *WinXPOW*,¹⁶ um die vermessenen Substanzen anhand von literaturbekannten Beugungsmustern¹⁷ zu identifizieren.

2.2.1.2 Rietveld-Verfeinerung

Die Rietveld-Verfeinerung oder auch Rietveld-Methode ist ein mathematisches Verfahren zur Verfeinerung von Kristallstrukturparametern, welches in den 1960-er Jahren von *H. Rietveld*¹⁸ entwickelt wurde. Es beruhte darauf, theoretisch berechnete Beugungsmuster mit gemessenen Pulverdiffraktogrammen aus Neutronenbeugungsexperimenten in Einklang zu bringen. 1977 wurde die Methode von *YOUNG et al.* für die Anpassung von Pulverdiffraktogrammen, die auf Röntgenbeugungsexperimenten basieren, weiterentwickelt.¹⁹ Man verwendet ein Strukturmodell, beispielsweise aus einer Datenbank (Inorganic Crystal Structure Database, ICSD²⁰). Ausgehend von dieser Struktur wird das theoretische Diffraktogramm als Funktion des Beugungswinkels θ berechnet. Verschiedene instrumentelle und strukturelle Einflussfaktoren werden als Parameter berücksichtigt. Durch Variation dieser Parameter kommt es zu Änderungen im berechneten Diffraktogramm. Die Parameter werden anhand mehrerer Iterationen derart verändert, dass durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate der geringstmögliche Unterschied des berechneten zum

gemessen Diffraktogramm entsteht und das Strukturmodell verfeinert wird. Die Güte oder Qualität der durchgeführten Rietveld-Verfeinerung der Struktur wird durch eine Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm dargestellt. Außerdem können verschiedene R-Werte bestimmt werden, welche unterschiedlichen Gütefaktoren entsprechen.²¹ Diese sind in den Gleichungen 1 bis 4 definiert:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (1)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (2)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (3)$$

$$GOF = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (4)$$

mit y_{io} = beobachtete Intensität am Ort i
 y_{ic} = berechnete Intensität am Ort i
 w_i = Wichtungsfaktor ($w_i^{-1} = \sigma_i^2$)
 N = Anzahl der Beobachtungen
 P = Anzahl der freien Parameter
o = beobachtet (observed)
c = berechnet (calculated)

R_p und R_{wp} werten dabei die Abweichungen des Profils, wobei R_{wp} mit der Standardabweichung (σ) des Messwertes y_i gewichtet wird. R_{exp} beschreibt den erwarteten R-Wert, und der GOF -Wert (Goodness of Fit-Wert) gibt das Verhältnis zwischen gewichtetem Profilwert (R_{wp}) und zu erwartendem R-Wert (R_{exp}) wieder und sollte daher im Idealfall einen Wert von eins annehmen.

Die in dieser Arbeit mittels Rietveld-Verfeinerungen bestimmten Daten wurden mit Hilfe des Programms *Topas*,²² sofern nicht anders erwähnt, immer nach folgendem Muster erhalten. Zunächst wurden die instrumentellen Parameter sowie der Untergrund angepasst. Als Untergrundfunktion wurde die Polynomfunktion nach Chebychev (Typ 1)²³ verwendet. Die Ordnung dieser Funktion wurde an die jeweiligen Messungen angepasst. Dann wurden die

Gitterparameter, sowie alternierend der Nullpunkt, verfeinert. Um dies zu verwirklichen wurden literaturbekannte Strukturmodelle verwendet. Als Profilkfunktion kam die modifizierte Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt-Funktion (pV-TCHZ)^{24,25} zum Einsatz. Die Parameter der Funktion wurden verfeinert, um möglichst identische Diffraktogramme zu erhalten. Daraufhin können Orts- und Auslenkungsparameter freigegeben und verfeinert werden. Da die literaturbekannten Strukturmodelle eine sinnvolle Anpassung an die meisten Diffraktogramme der hergestellten Verbindungen zuliesen, wurden diese Parameter, sofern nicht anders angegeben, nicht variiert. Zudem wurde für die Besetzungsfaktoren ein Wert von 1 verwendet. Abweichungen sind in den jeweiligen Tabellen angegeben.

2.2.2 Abbildende Methoden

2.2.2.1 Allgemeines

Die Abbildung und Analyse von Partikeln auf mikro- und nanoskaliger Skala erfolgt mit Hilfe von bildgebenden Techniken. Hierzu kommen verschiedene Formen der Mikroskopie zum Einsatz. Die drei verbreitetsten und im Rahmen der Arbeit häufig verwendeten Mikroskopieformen - Licht- bzw. Digitalmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) - werden im Folgenden zusammenfassend beschrieben.

2.2.2.2 Digitalmikroskopie

Die Digitalmikroskopie, welche mit Hilfe von sichtbarem Licht und optischen Linsen die Darstellung von Objekten unterhalb der Auflösungsgrenze des menschlichen Auges ermöglicht, wurde für die vorliegende Arbeit zur schnellen und direkten Vorabuntersuchung von einigen synthetisierten Mikropartikeln genutzt. Dafür stand ein Digitalmikroskop (*Keyence Corporation, VHX-500*) zur Verfügung. Im Falle eines Digitalmikroskops handelt es sich um eine besondere Form der Lichtmikroskopie, bei der die Aufnahme der Bilder durch eine im Mikroskop integrierte Digitalkamera verwirklicht wird. Vor der Digitalkamera sind, wie im Lichtmikroskop, optische Linsen und eine Lichtquelle verbaut, sodass eine analoge Funktionsweise vorliegt. Mit dem *VHX-500* sind Vergrößerungen im Bereich 1:100 bis 1:1000 möglich, und es können diverse Funktionen zur Verbesserung des Bildes an der zugehörigen computergestützten Steuereinheit angewandt werden. Dazu gehört beispielsweise die Option zur Optimierung der Tiefenschärfe, welche durch die Aufnahme von mehreren Bildern bei unterschiedlicher Tiefenschärfe und der anschließenden Überlagerung dieser verwirklicht wird. Außerdem können Helligkeit, Kontrast, Lichtintensität, Belichtungsform und diverse weitere Parameter zur Verbesserung des Bildes je nach Beschaffenheit der Probe gewählt bzw. verändert werden.

2.2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) beruht im Gegensatz zum Licht- bzw. Digitalmikroskop nicht auf der Beleuchtung von Objekten mit sichtbarem Licht, sondern auf der Abbildung von Objekten durch Wechselwirkung der Oberfläche mit dem im REM erzeugten Elektronenstrahl. Dieser wird im Hochvakuum mit Hilfe einer Glühkathode aus Wolfram erzeugt und durch elektrische Spulen derart manipuliert, dass er gebündelt, fokussiert und über die Probe gerastert werden kann. Die schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 2 gezeigt.

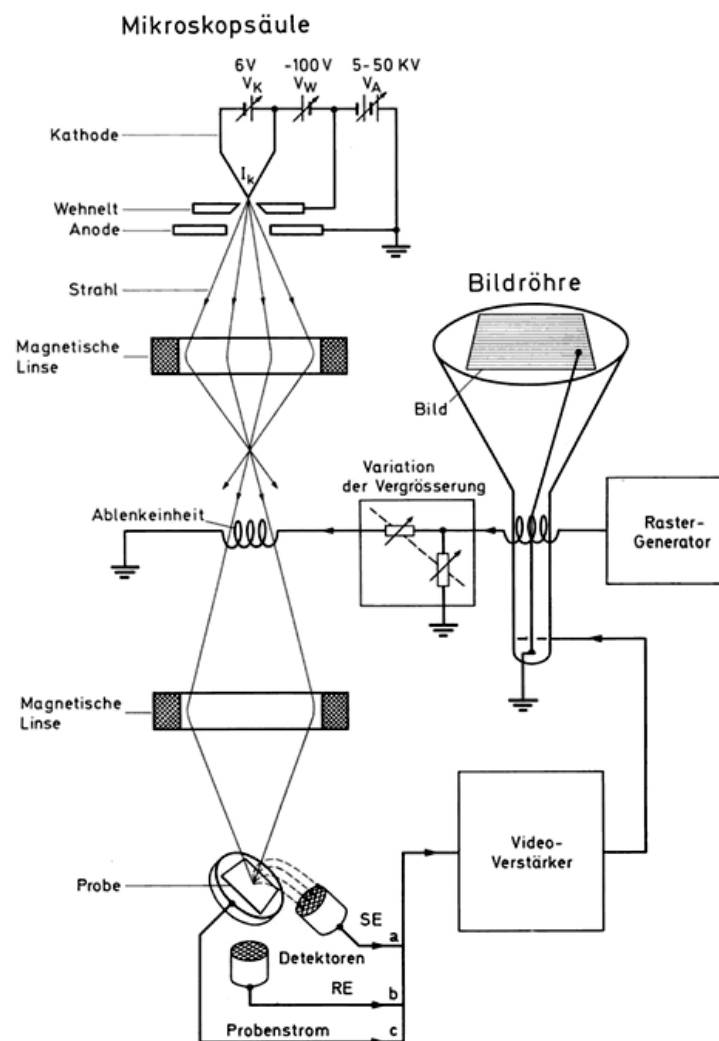


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops (Mit freundlicher Genehmigung der Springer Customer Service Centre GmbH verwendet, Copyright 1977).²⁶

Durch inelastische Streuung werden dabei unter anderem Sekundärelektronen (SE) aus der Oberfläche der Probe geschlagen, welche mittels einer am Detektor angelegten Saugspannung abgelenkt und detektiert werden können. Dies führt dazu, dass sehr hohe

Vergrößerungen bis zu 100000-fach verwirklicht und somit mikroskalige Objekte gut aufgelöst werden können. Dabei spiegelt die Ausbeute der Sekundärelektronen durch die Abhängigkeit des Neigungswinkels der Probe bzw. der Oberfläche zum Detektor den erzeugten Kontrast und somit die dargestellte Oberfläche wider. Das hat zur Folge, dass Oberflächenstrukturen und detaillierte Beschaffenheiten von Probenkörpern ermittelt werden können. In dieser Arbeit wurde für derartige Aufnahmen ein Rasterelektronenmikroskop (*JEOL, JSM-6400*) verwendet. Außerdem kam ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (*Philips, XL30 FEG*) mit Feldemissionskathode zum Einsatz. Feldemissionskathode bedeutet, dass Elektronen aus einer kalten Wolframkathode austreten, also tunneln, was durch das Anlegen von sehr hohen Spannungen im Ultra-Hochvakuum (UHV) verwirklicht werden kann. Der so erzeugte Elektronenstrahl weist eine höhere Energiedichte und einen geringen Durchmesser als der von herkömmlichen, beheizten Wolframkathoden auf, wodurch noch höhere Auflösungen erzielt werden können. Daher wird das Feldemissionsgerät auch als hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop, kurz HREM, bezeichnet. Alle Bilder wurden im SE-Modus aufgenommen.

2.2.2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS oder EDX) findet für gewöhnlich in Kombination mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen statt. Das heißt, sowohl bei REM, HREM als auch TEM können EDX-Spektrometer mit dem Gerät verknüpft sein. Dieses Verfahren zielt darauf ab, Elementzusammensetzungen der untersuchten Proben durch Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlung zu ermitteln. Der Beschuss der Probe mit hochenergetischen Elektronen, also dem Elektronenstrahl des Elektronenmikroskops, führt zur Entfernung von Elektronen aus den inneren Schalen der Elemente. Die erzeugten Löcher werden durch Elektronen aus äußeren Schalen aufgefüllt, wobei der Übergang von einem definierten Energieverlust in Abhängigkeit von Element und Schale begleitet wird. Dieser Energieverlust führt zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung, welche detektiert und quantifiziert werden kann. Dadurch können Elemente identifiziert und deren Konzentration in der Probe bestimmt werden. Die EDS besitzt eine Nachweisgrenze von ca. 1 mol-% und ist somit in vielen Fällen eine sehr gute Methode zur Quantifizierung von Probenzusammensetzungen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Geräten handelt es sich um einen *EDAX APOLLO X SDD*-Detektor und um ein *EDAX Genesis*-Spektrometer.

2.2.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) werden dünne Schichten von Festkörperproben untersucht. Diese werden von einem Elektronenstrahl durchstrahlt, wodurch sehr hohe Vergrößerungen erzielt werden können. Dies ermöglicht es, Aufnahmen der Morphologie im nanoskaligen Bereich zu erzeugen. In Abbildung 3 ist der schematische Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops dargestellt.

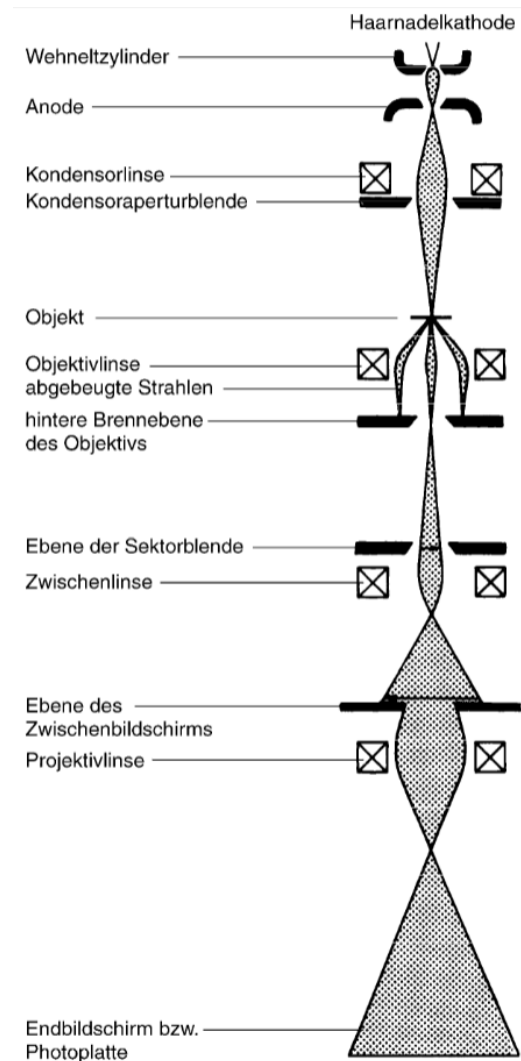


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (Mit freundlicher Genehmigung der Springer Customer Service Centre GmbH verwendet, Copyright 2011).²⁷

Im Falle von intakten Mikrohohlkugeln ist die Probe im Allgemeinen zu dick, daher wurden Bruchstücke untersucht. So konnte an aufgerichteten bzw. gekrümmten Bruchteilen die Wandstärke der Partikel abgeschätzt und die Feinstruktur der Wände bestimmt werden. Aufnahmen in hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen (HRTEM) ermöglichen es zudem, kristalline Strukturen abzubilden und dadurch auch Defekte oder

Korngrenzen zu detektieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Gerät *Jeol JEM 2100F* mit einer angelegten Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet. Alle Proben wurden mittels Ultraschall-Behandlung in Hexan dispergiert und anschließend auf mit Kohlenstoff beschichtete Kupfer- oder Nickelnetze aufgebracht.

2.2.3 Laserspektroskopie und Thermometrie

2.2.3.1 Lumineszenz von anorganischen Leuchtstoffen

Mit Hilfe der Laserspektroskopie können Phosphore bezüglich ihrer Leuchteigenschaften untersucht werden. Sie besitzen die Eigenschaft, elektromagnetische Strahlung im ultravioletten, sichtbaren oder infraroten Wellenlängenbereich nach vorheriger Anregung mittels Laserstrahlung zu emittieren. Zahlreiche Verbindungen sind bekannt, die in der Lage sind, Licht zu emittieren. Die wohl häufigsten Vertreter anorganischer Phosphore sind Oxide, jedoch gibt es auch viele andere Verbindungen, wie Nitride, Sulfide, Phosphide oder Halogenide, welche teilweise in großen Mengen industriell hergestellt werden.²⁸ Dies liegt darin begründet, dass es eine Vielzahl von Einsatzgebieten gibt. So finden Phosphore z.B. Verwendung in LED-Lampen,²⁹ in Bildschirmen³⁰ oder bei der Fluchtwegbeschilderung.³¹ Leuchtstoffe werden nach Art der Emission, allgemein als Lumineszenz bezeichnet, unterschieden. So gibt es zwei Mechanismen – Fluoreszenz und Phosphoreszenz.³² Fluoreszenz bezeichnet den Vorgang der instantanen Emission von elektromagnetischer Strahlung nach vorheriger Strahlungsanregung, wohingegen es bei der Phosphoreszenz zu einer zeitverzögerten Emission und dadurch zu einem Nachleuchten kommt. Der Unterschied der beiden Emissionsvorgänge ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt.

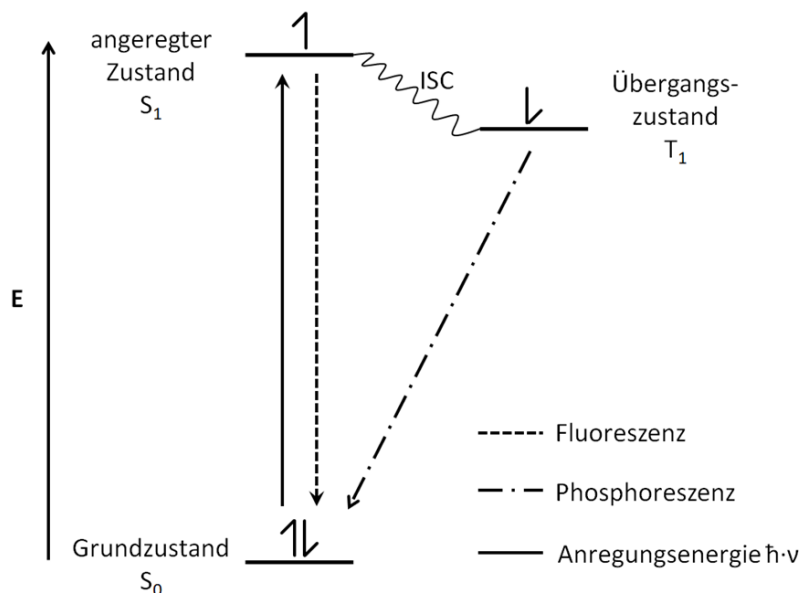


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Energieniveaudiagramms bei Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Hier ist ein vereinfachtes, kombiniertes Energieniveaudiagramm zu sehen, welches den Grundzustand, den angeregten Zustand und einen Übergangszustand einer beliebigen Verbindung exemplarisch widerspiegelt. Im Falle der Fluoreszenz werden Elektronen durch

Strahlungsanregung vom Grundzustand S_0 in einen energetisch höheren Zustand, unter Erhalt des Spinzustandes, angeregt (S_1/S_2 , Singulett). Das heißt, es wird Energie von dem Leuchtstoff absorbiert. Daraufhin fallen die Elektronen direkt wieder in einen energetisch niedrigeren Zustand. Diese Relaxation, also Energieabgabe, kann durch Emission elektromagnetischer Strahlung geschehen. Da die Energieniveaus und damit auch die Differenzen dieser abhängig von der vorliegenden Verbindung sind, wird auch die Wellenlänge der emittierten Strahlung durch den jeweiligen Leuchtstoff bestimmt. Fallen Elektronen nicht in den Grundzustand zurück, so kann die restliche Energie durch strahlungsfreie Übergänge, z.B. durch Schwingungen in Form von Wärme, abgegeben werden.³³ Nahezu identisch verläuft der Prozess der Phosphoreszenz. Ein Teil der angeregten Elektronen fällt unter Spinumkehr auf ein energetisches Zwischenniveau (T_1/T_2 , Triplett) (ISC – Intersystem Crossing), woraufhin eine spontane Relaxation quantenmechanisch nicht erlaubt ist. Durch Spin-Bahn-Kopplung, also bei hohen Ordnungszahlen, wird diese spinverbotene Desaktivierung teilweise gelockert, wodurch ein strahlungsgekoppelter Übergang unter erneuter Spinumkehr mit zeitlicher Verzögerung auftreten kann.³³ Für eine bessere Übersicht ist eine detailliertere Darstellung (Jablonski-Diagramm) der Vorgänge während der Phosphoreszenz in Abbildung 5 gezeigt.

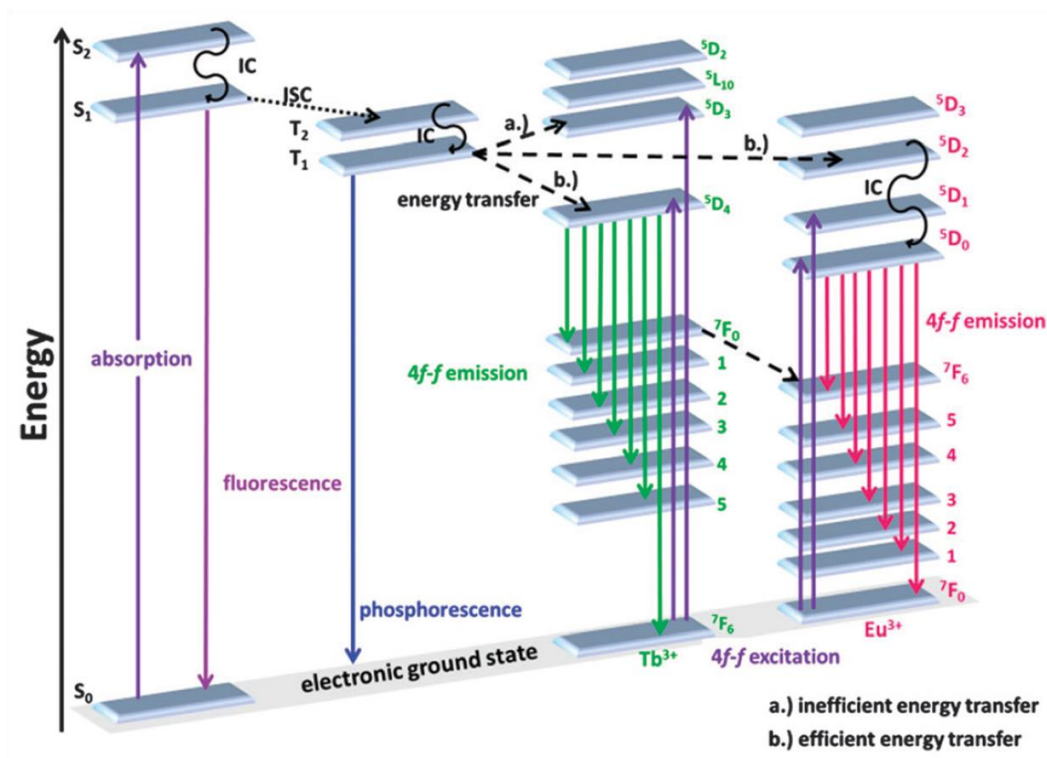


Abbildung 5: Jablonski-Diagramm zur Darstellung der photophysikalischen Vorgänge von Fluoreszenz und Phosphoreszenz am Beispiel von Tb^{3+} und Eu^{3+} (S: Singulett, T: Triplett, IC: internal conversion, ISC: intersystem crossing; mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry verwendet, Copyright 2014).³⁴

2.2.3.2 Lumineszenz durch Dotierung

In Festkörpern wird Lumineszenz in den meisten Fällen durch Dotierung von Wirtsverbindungen erreicht. Eine Anregung über das Wirtsmaterial, also eine indirekte Anregung, bedingt einen Energietransfer vom Wirtsmaterial zum Dotierungsmittel/-ion, was durch Band-Band-Übergänge verwirklicht werden kann. Die direkte Anregung der Dotierungselemente hingegen hat die Grundvoraussetzung, dass die Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus der anzuregenden Ionen bzw. Verbindungen im Bereich der Energie der absorbierten Strahlung liegt. Die Verbindungen der Lanthanoide sind dafür besonders geeignet, da sie viele Energieniveaus haben, deren Differenzen im Bereich der Energie kurzwelliger, elektromagnetischer Strahlung liegen. In Abbildung 6 sind die experimentell bestimmten $4f^n$ -Energieniveaudiagramme der trivalenten Lanthanoide (Ln^{3+}) in ihren Trifluoriden gezeigt.³⁵ Diese wurden durch theoretische Berechnungen basierende auf den Parametern von CARNALL *et al.* bestätigt.³⁶

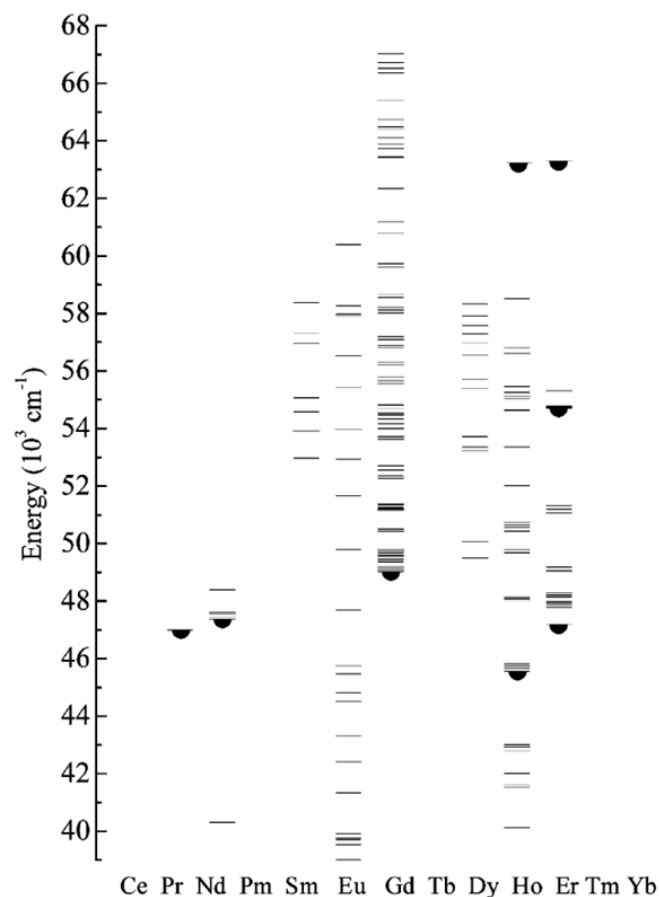


Abbildung 6: Experimentell bestimmte $4f^n$ -Energieniveaus der Lanthanoidtrifluoride, LnF_3 . Die Halbkreise symbolisieren die Energieniveaus, von welchen Emission beobachtet wird (Mit freundlicher Genehmigung der AIP Publishing LLC verwendet, Copyright 1989).³⁵

Die tatsächliche Lage der jeweiligen Energieniveaus wird von der chemischen Umgebung, also dem Wirtsgitter, beeinflusst. Ein Beispiel hierfür ist die Anregung von Eu^{2+} in $(\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$. Hierbei kommt es zu $4f$ - $5d$ -Übergängen, wobei die $5d$ -Orbitale durch die Liganden, also das Wirtsgitter, beeinflusst werden.^{37,38} Dies führt zu einer breitbandigen, gitterabhängigen Emission, wodurch je nach Metallionen in den genannten Silicaten eine hellgrüne bis tiefblaue Emission erzeugt wird.²⁸ Es gibt jedoch Ausnahmen, wie im Falle von mit Eu^{3+} dotierten Phosphoren. Die Lumineszenz von Eu^{3+} wird durch $4f$ - $4f$ -Übergänge erzeugt. Dabei werden die $4f$ -Orbitale durch die $6s$ - und $5d$ -Orbitale von den Liganden abgeschirmt. Das bedeutet, dass Eu^{3+} immer eine orangerote Lumineszenz in Form von Linienbanden nahezu unabhängig vom Wirtsgitter aufweist.^{39,40}

Wie bereits erwähnt werden Phosphore durch elektromagnetische Strahlung definierter Wellenlänge angeregt und zum Leuchten gebracht. Hierbei können es eine oder mehrere Wellenlängen, aber auch breitere Wellenlängenbereiche sein, die zur Anregung verwendet werden. Dabei ist es für die Vergleichbarkeit von Lumineszenzmessungen von großer Bedeutung, bei gleichen Bedingungen (Anregungswellenlänge) zu arbeiten.

2.2.3.3 Thermometrie

Thermometrie bezeichnet die Messung der mittleren thermodynamischen Energie eines Systems. Diese wird im Allgemeinen standardisiert bestimmt und in Bezug auf $\frac{1}{273.16}$ der Temperatur des Tripelpunkts von Wasser angegeben. Der so ermittelte Wert der Temperatur entspricht der Definition der Einheit Kelvin und ist laut internationalem Einheitensystem (SI) die ausgewählte Einheit zur Festlegung von Temperatur.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Temperaturbestimmung durch thermometrische Messungen mit Hilfe von Leuchtstoffen vorgenommen. Kontrollmessungen wurden mittels Thermoelementen durchgeführt. Dafür geeignete Materialien, also Verbindungen deren Leuchteigenschaften sich mit der Temperatur verändern, werden als thermographische Phosphore (TGPs) bezeichnet. TGPs sind insbesondere für die Forschung und Entwicklung von Wärmeübertragungsprozessen bzw. den zugehörigen Apparaten geeignet, da sie eine kontaktlose und orts aufgelöste Temperaturbestimmung ermöglichen. Das bedeutet, dass nur ein optischer Zugang zum Bauteil vorhanden sein muss, z.B. durch eine Quarz-, Saphir- oder Diamantglasscheibe, was insbesondere bei bewegten Systemen große Vorteile mit sich bringt. Für die Temperaturbestimmung mittels TGPs stehen unterschiedliche Auswertemethoden zur Verfügung.

In Kooperation mit dem Fachgebiet Reaktive Strömungen und Messtechnik (RSM, TU Darmstadt) wurde ein Prüfstand zur Temperaturbestimmung von aerolisierten Phosphorhohlpartikeln von *M. Stephan* in der Forschungsgruppe von Prof. Dr. *Andreas Dreizler* entwickelt. Der Prüfstand besteht aus einer Kammer umgeben von Isolationsmaterial, welche Einsätze aus Heizelementen beinhaltet. Außerdem sind Fensterschlitze aus Quarzglas seitlich eingebracht, um die Anregung der Partikel mit einem Laserstrahl zu gewährleisten. Ein zusätzliches Sichtfenster aus Quarzglas dient der Detektion der Lichtstoffemission mittels CCD-Kameras. Damit die Partikel gleichmäßig verwirbelt werden können, besteht der Boden des Prüfstands aus einer Metallmembran, welche durch einen Druckluftvibrator kontrolliert in Schwingung versetzt werden kann. Außerdem können zur Kontrolle der Temperaturmessung Thermoelemente an verschiedenen Stellen der Kammer installiert werden. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 7 gezeigt.

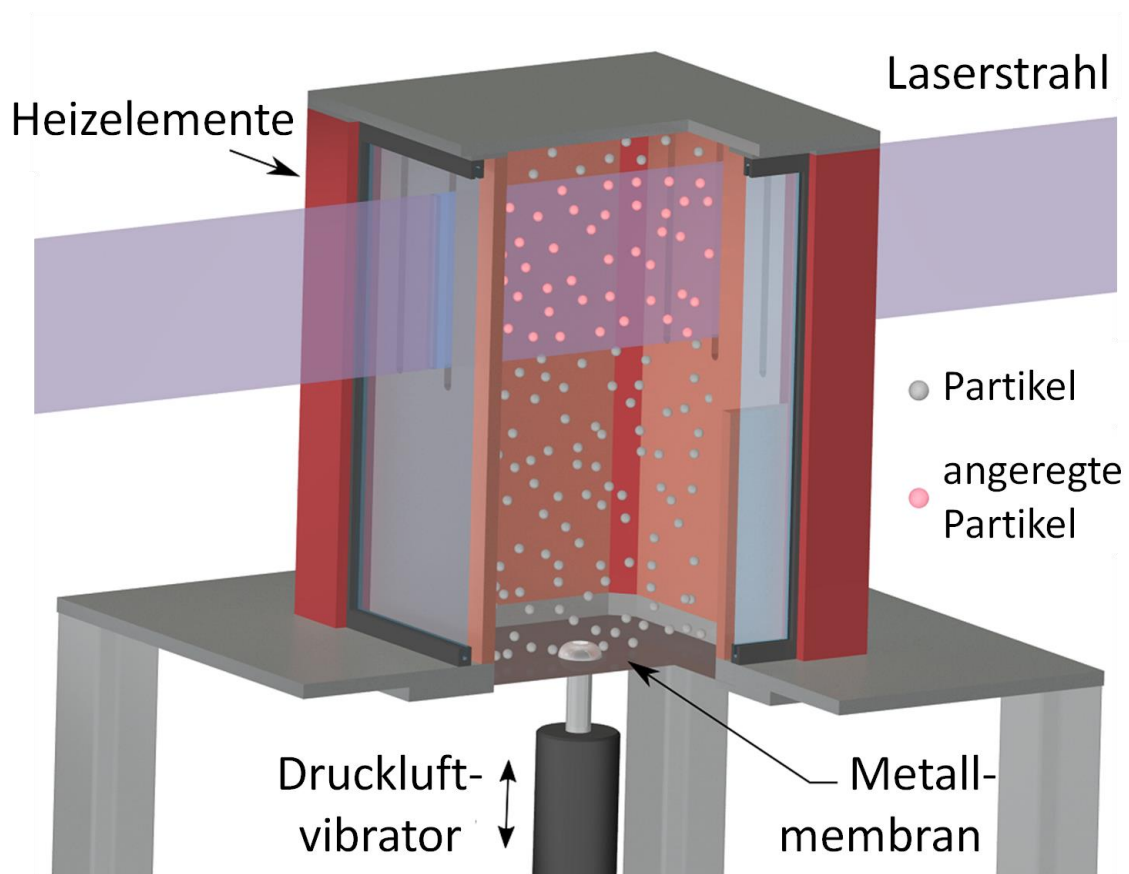


Abbildung 7.: Schematische Darstellung der Prüfkammer zur Thermometrie mittels Laserspektroskopie von thermographischen Phosphorpartikeln.⁴¹

Außer der vorgestellten Kammer enthält der Prüfstand noch einige optische Elemente, sowie eine Prozessierungseinheit. Um einen besseren Eindruck über den Aufbau des verwendeten

Prüfstandes zu verschaffen, sind Fotografien in Abbildung 8 gezeigt. Links ist die beheizbare Kammer mit temporär installierten Thermoelementen zu sehen. Rechts ist die Kammer ohne Thermoelemente mit einem Teil des optischen Prüfstandes - den verwendeten CCD-Kameras - gezeigt.

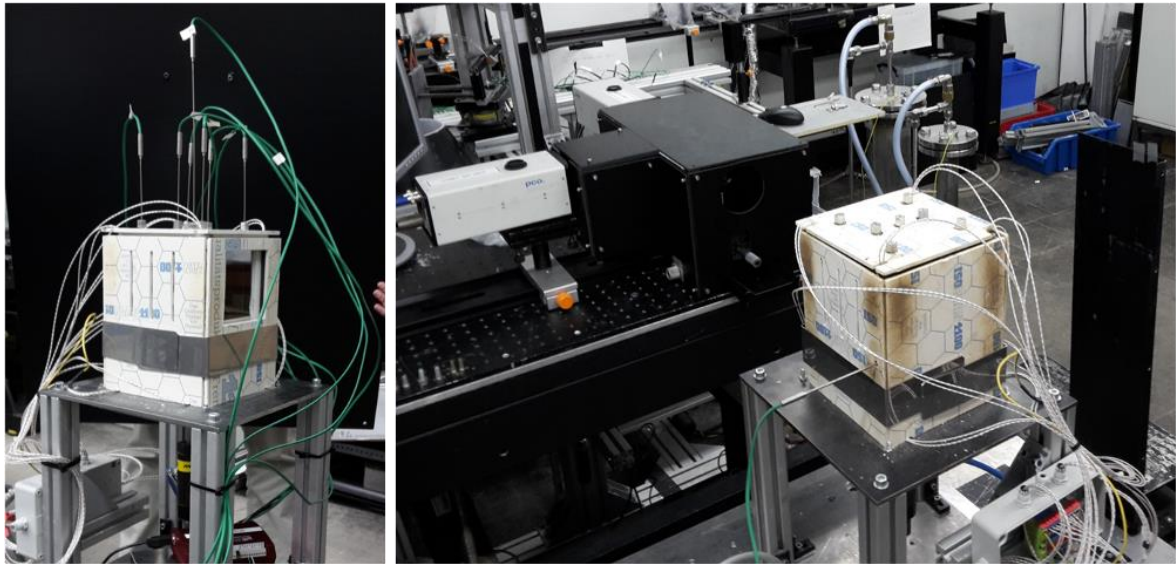


Abbildung 8: Fotografien der Prüfkammer mit (links) und ohne (rechts) installierten Thermoelementen.

Für Messungen in diesem Prüfstand, durchgeführt von *M. Stephan*, wurde ein Teil der zu untersuchenden Probe auf die Metallmembran gegeben, welche durch einen Druckluftvibrator zum Schwingen angeregt wurde. Dabei wurden Vordruck und Schwingungszeit immer gleich eingestellt, um eine gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Auf diese Weise konnten Phosphorhohlpartikel aerosoliert werden. Sie blieben aufgrund ihrer geringen Dichte mehrere Minuten in der Schwebelage. Eine Schwingungsanregung der Membran erfolgte zu Beginn jeder Messperiode. Die schwebenden Partikel wurden spektroskopisch untersucht.

Für die Laserspektroskopie wurde ein gepulster Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG, $\lambda = 1064 \text{ nm}$) verwendet. Dieser emittiert nach Frequenzvervielfachung Strahlung einer Wellenlänge von 266 nm . Der Laserstrahl wird homogenisiert und gebündelt. Auf diese Weise sind 200 bis 1000 Einzelmessungen pro Probe und Temperatur möglich, die gemittelt und miteinander verglichen werden. Generell wurden die spektroskopischen Untersuchungen für neu hergestellte Substanzen zunächst in einem Ofen mit optischem Zugang durchgeführt. Dazu wurden die Proben auf einen Lochprobenträger aufgebracht, mittig im Ofen platziert und auf die gewünschte Temperatur

erhitzt. Der optische Aufbau zur temperaturabhängigen Messung der Emissionsspektren ist schematisch in Abbildung 9 gezeigt.

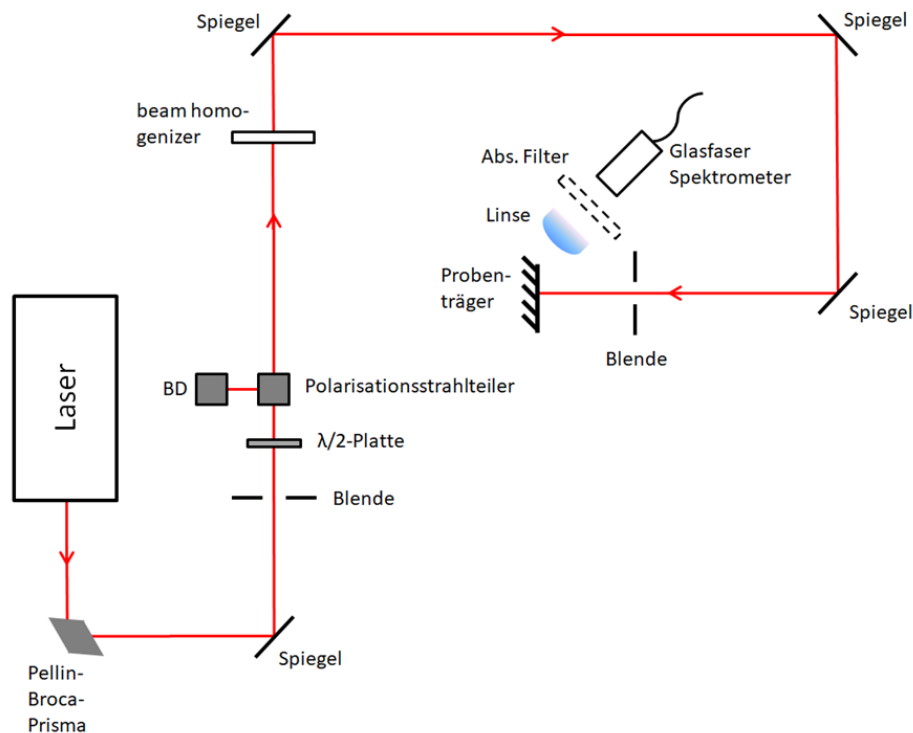


Abbildung 9: Aufbau zur temperaturabhängigen Bestimmung von Emissionsspektren im Ofen (nicht eingezeichnet) mit optischem Zugang.

Für eine möglichst gute Konstanz der Laserenergie wurde der verwendete Nd:YAG Laser ca. drei Stunden vor Beginn der Messungen in Betrieb genommen. Außerdem wurde die eingestellte Laserenergie während den Messungen regelmäßig überprüft. Des Weiteren wurden Hintergrundmessungen direkt nach den jeweiligen Messperioden ohne vorherige Laseranregung aufgenommen.

Die Messungen in der Prüfkammer wurden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Eine Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 10 gezeigt. Die eingebauten Linsen im Strahlengang dienen der Erzeugung eines breiten, dünnen Laserstrahls zur flächigen Anregung der aerosolierten Leuchtstoffpartikel in der Prüfkammer. Außerdem ist das verwendete Kamerasystem gezeigt. Dieses besteht aus einem dichroitischen Filter, zwei Interferenzfiltern und zwei CCD-Kameras. Die eingebauten Filter sorgen dafür, dass die erzeugte Emission gezielt in bestimmte Wellenlängenbereiche aufgetrennt wird. Daraufhin können diese Bereiche unabhängig voneinander mit Hilfe der Kameras detektiert und verglichen werden. Die so erhaltenen Ergebnisse werden für die sogenannte *ratio*-Methode (Verhältnismethode) verwendet.

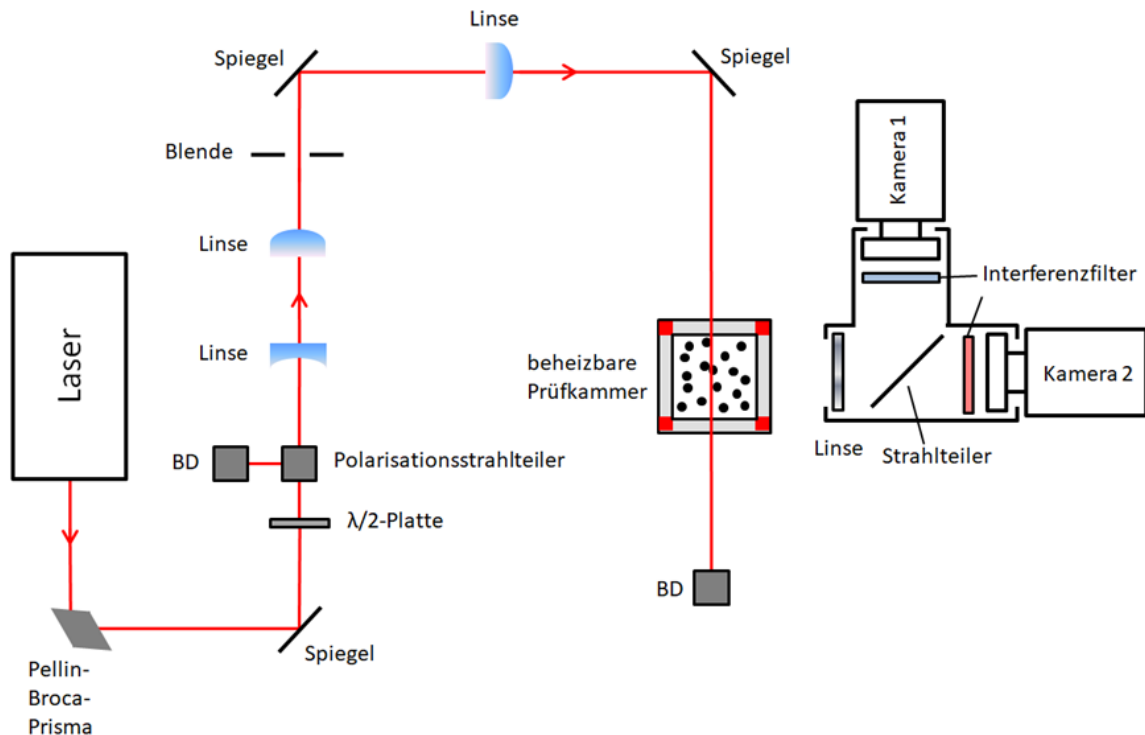


Abbildung 10: Skizze des entwickelten Prüfstandes mit optischen Bauteilen. Die verwendeten Kameras sind CCD-Kameras und das Filtersystem ist für die *ratio*-Methode ausgelegt.

Die thermometrischen Analysemöglichkeiten mittels thermographischer Phosphore sind vielseitig, und ihre Anwendbarkeit hängt vom verwendeten Phosphormaterial ab. Verschiedene thermographische Phosphore können in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche Effekte in ihren Emissionsspektren aufweisen. Drei Effekte werden für Messmethoden zur Temperaturbestimmung mittels thermographischer Phosphore genutzt. Dazu gehören die Veränderung der Abklingzeit,¹¹ die Verschiebung des Emissionsspektrums zu anderen Wellenlängen,⁴² sowie die Änderung des Verhältnisses mehrerer Wellenlängenbereiche in den Emissionsspektren (*ratio*-Methode).⁴³ Alle Methoden sind dann zur Temperaturbestimmung geeignet, wenn die messbaren Änderungen sinnvoll kalibrierbar sind. Dafür sollten die Änderungen möglichst groß sein und einer einfachen temperaturabhängigen Funktion folgen.

Die Auswertung der Abklingzeiten ist möglich, weil die TGP's unterschiedliches Nachleuchtverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen. Dabei wird ausgenutzt, dass mit steigender Temperatur kürzere Nachleuchtzeiten auftreten. Ein linear abfallender Bereich ist für eine sinnvolle Temperaturbestimmung geeignet.

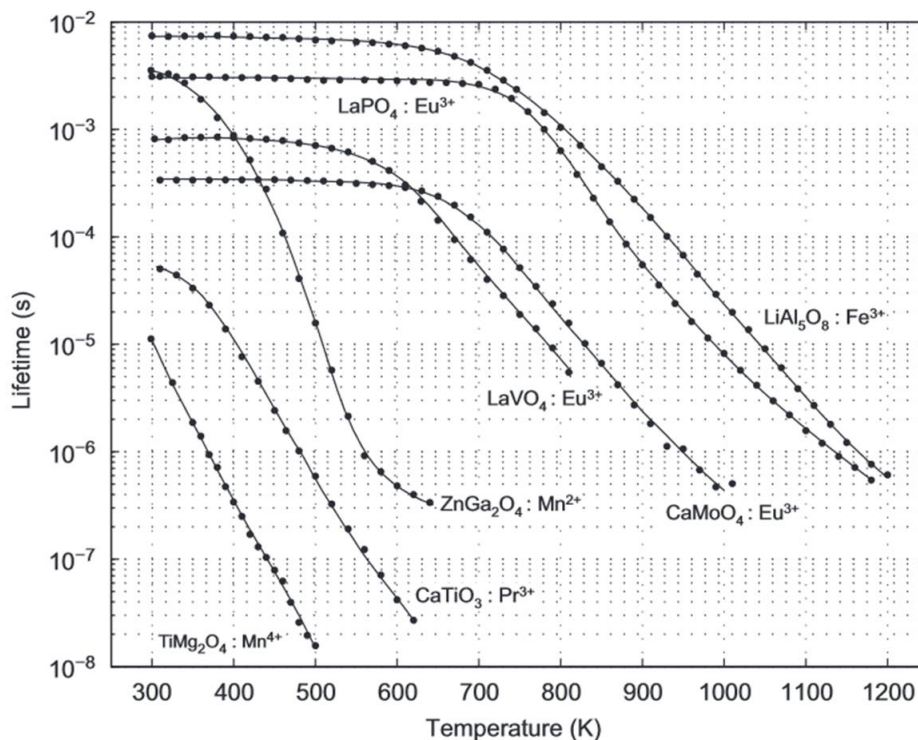


Abbildung 11: Vergleich der Abklingzeiten in Abhängigkeit der Temperatur von verschiedenen thermographischen Phosphoren (Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier verwendet, Copyright 2011).⁴⁴

In Abbildung 11 sind einige Änderungen der Abklingzeit in Abhängigkeit der Temperatur von unterschiedlichen thermographischen Phosphoren dargestellt. Daraus wird direkt ersichtlich, dass TGP's verschiedene Anwendungsbereiche aufweisen und dass diese sowohl vom Dotierungselement als auch vom Wirtsmaterial beeinflusst werden.

In dieser Arbeit wurde zur Temperaturbestimmung die *ratio*-Methode angewendet. Sie kann durch Verwendung geeigneter optischer Filter, welche nur für definierte Wellenlängen durchlässig sind, verwirklicht werden. Das Verhältnis der Emissionsintensitäten ändert sich mit der Temperatur. Nach Kalibrierung wird so die Messung der Temperatur in unbekannter thermischer Umgebung ermöglicht. Dafür werden die Intensitätsverhältnisse unterschiedlicher Emissionspeaks gebildet. Betrachtet man zum Beispiel den Leuchtstoff YAG:Dy, so zeigt dieser ein Emissionsspektrum im Bereich von 450 bis 500 nm. Das Emissionsspektrum ist in Abbildung 12 links gezeigt und es wird direkt ersichtlich, dass der Peak bei 455 nm einen anderen Temperaturverlauf als jener bei 497 nm hat. Wird das Verhältnis beider Intensitäten gebildet, so kann eine nahezu lineare Abhängigkeit beobachtet werden (Abbildung 12, rechts).

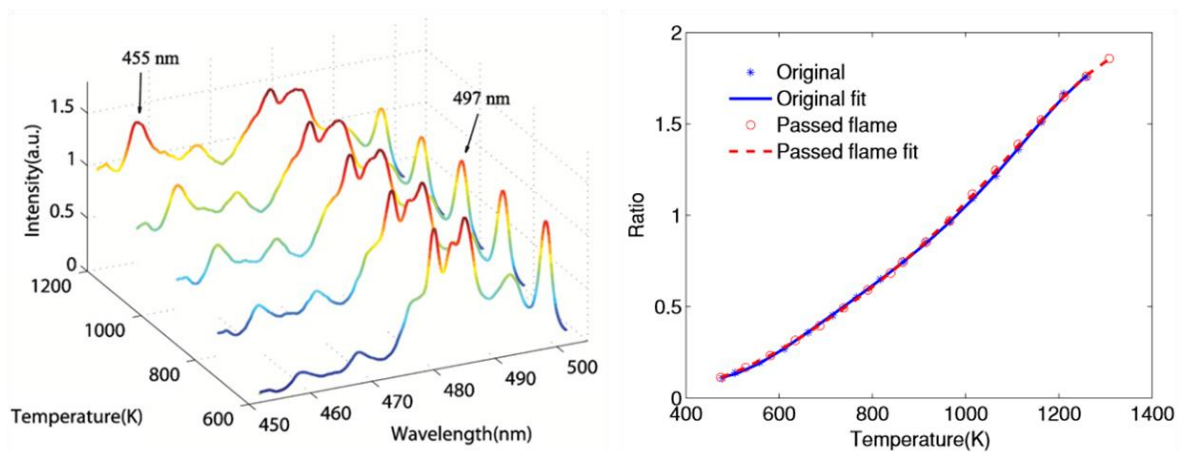


Abbildung 12: Temperaturabhängige Emissionsspektren (links) und zugehörige Intensitätsverhältnisse zwischen 455 nm und 497 nm (rechts) von YAG:Dy (Mit freundlicher Genehmigung von IOP Publishing verwendet, Copyright 2010).⁴⁵

Auf diese Weise kann eine Temperaturmessung über einen relativ weiten Temperaturbereich erfolgen. Die Genauigkeit wird unter anderem von der Steigung der *ratio*-Kurve, also der Änderung des Intensitätsverhältnisses mit der Temperatur, bestimmt. Die temperaturbedingten Veränderungen der Emissionsspektren von TGP's hängen von verschiedenen Faktoren ab, welche die Wahrscheinlichkeit der strahlungsgekoppelten Übergänge beeinflussen. Einer der wichtigsten Faktoren ist das sogenannte thermische Quenchen bzw. die thermische Auslöschung. Thermisches Quenchen bezeichnet den Prozess der temperaturabhängigen, strahlungslosen Relaxation von Elektronen aus angeregten Energiezuständen. Dafür können Phononenwechselwirkungen, also Wechselwirkungen mit den Schwingungen des Wirtsmaterials oder Energieübertragungsprozesse verantwortlich sein. Ein Energieübertragungsprozess kann z.B. der Übergang angeregter Elektronen in das Charge-Transfer-Band der Verbindung sein. Dieser Übergang wird durch thermische Energie begünstigt und die Wahrscheinlichkeit einer anschließenden, strahlungsfreien Relaxation erhöht sich. Folglich nimmt die Intensität der Emission ab.⁴⁶ Die Häufigkeit dieser Prozesse wird mit steigender Temperatur immer größer, was wiederum die strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit erhöht. Diese Wahrscheinlichkeit ist nicht zwingend für alle Energieniveauübergänge gleich, was dazu führt, dass die *ratio*-Methode Anwendung finden kann. Generell resultiert jedoch daraus, dass die Leuchtintensität von TGP's letztlich mit steigender Temperatur abnimmt.⁴⁷

2.2.4 Thermische Analyse

2.2.4.1 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität oder auch spezifische Wärme c_p beschreibt die Energie, die benötigt wird, um einen Stoff zu erhitzen, bzw. die Fähigkeit des Stoffs, thermische Energie zu speichern. Diese thermodynamische Größe ist unter anderem temperaturabhängig und wird durch Gleichung 5 definiert.⁴⁸

$$c_p = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \quad (5)$$

Hierbei steht ΔQ für die Wärme, welche dem Stoff hinzugefügt wird, m für die Masse des Stoffs und ΔT für die Temperaturdifferenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur. Es ist leicht zu erkennen, dass mit sinkender Masse weniger Energie benötigt wird, um die Temperatur eines Stoffs um den gleichen Wert T zu verändern. Das bedeutet, dass zum Beispiel Hohlpartikel mit geringer Wandstärke deutlich schneller die Umgebungstemperatur annehmen als vergleichbare Vollpartikel. Die Messung der spezifischen Wärmekapazität wird oftmals mittels dynamischer Differenzkalorimetrie durchgeführt.

2.2.4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Untersuchungen der in dieser Arbeit vorliegenden Proben mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry - DSC) wurden an einem Gerät *STA 449 F3 Jupiter* (NETZSCH Gerätebau GmbH) durchgeführt. Simultan wurden Thermogravimetrie-Messungen (TG) durchgeführt. Dies geschah in Platin-Rhodium-Tiegeln, wobei alle Proben gegen einen leeren Referenztiegel gemessen wurden. Veränderungen in den Proben werden über leistungsgesteuerte Messungen ermittelt. Oft wird dies durch Messung von Probe und Referenz in unterschiedlichen Öfen verwirklicht. Das heißt, der Temperaturunterschied zwischen Probe und Referenz wird durch eine getrennte Leistungsregulierung minimiert, wodurch letztlich der temperaturabhängige Leistungsunterschied, also die temperaturabhängige Energiedifferenz, bestimmt werden kann. Im Falle des hier verwendeten Geräts befanden sich Probe und Referenz simultan in einem Ofen. Daher wird bei allen Messungen die Temperaturdifferenz zwischen Referenz und Probe als Funktion der Ofentemperatur bestimmt. Effekte, welche eine Temperaturdifferenz erzeugen, wie z.B. Phasenübergänge, können der zu diesem Zeitpunkt

vorliegenden Umgebungstemperatur zugeordnet werden.⁴⁸ Die schematische Darstellung des verwendeten Wärmestromkalorimeters ist in Abbildung 13 gezeigt.

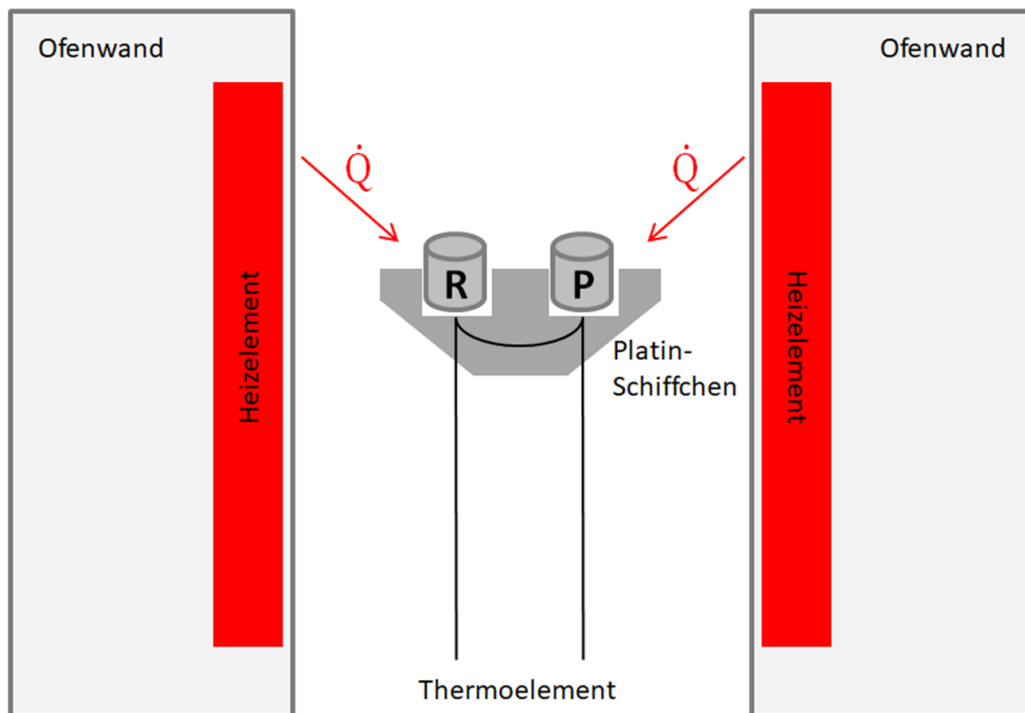


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Wärmestrom-Differenzkalorimeters.

Durch den speziellen DSC-Messkopf, bei welchem es sich um zwei, über ein Platin-Schiffchen mit definierter Wärmeleitfähigkeit verbrückte Thermoelemente handelt, ist es nach einer vorherigen Kalibrierung möglich, aus der ermittelten Temperaturdifferenz Rückschlüsse auf initiierte Wärmeströme zu treffen, was zur Bestimmung der Energiedifferenzen zwischen Probe und Referenz führt.⁴⁹

$$c_p = \frac{m_{Standard}}{m_{Probe}} \cdot \frac{DSC_{Probe}(T) - DSC_{Basis}(T)}{DSC_{Standard}(T) - DSC_{Basis}(T)} \cdot c_{p,Standard}(T) \quad (6)$$

mit

c_p	spezifische Wärme der Probe
$c_{p,Standard}$	spezifische Wärme des Standards
$m_{Standard}$	Masse des Standards
m_{Probe}	Masse der Probe
DSC_{Probe}	DSC-Signalwert der Probenmessung
$DSC_{Standard}$	DSC Signalwert der Standardmessung
DSC_{Basis}	DSC Signalwert der Basislinienmessung

Um c_p -Werte zu ermitteln, werden Proben üblicherweise mit einer Saphirprobe verglichen, da die c_p -Werte von Saphir wohlbekannt und sehr genau bestimmt sind. Aus den Differenzen der Wärmeströme von Probenmessung und Saphirmessung werden dann die äquivalenten Abweichungen der c_p -Werte berechnet, welche den c_p -Werten der Probe entsprechen.⁵⁰ Sofern nicht anders angegeben, wurden die c_p -Werte mit Hilfe der Software NETZSCH *Proteus*⁵¹ ausgewertet. Die Auswertung wurde dabei unter Berücksichtigung der DIN-Norm⁵² durchgeführt, welche auf Gleichung 6 basiert.

2.2.5 Oberflächenbestimmung nach Brunauer-Emmett-Teller

Die Oberflächenbestimmung nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) ist eine auf Physisorption von Gasmolekülen an Festkörpern beruhende Messmethode.⁵³ Dadurch können Oberfläche sowie Porosität geeigneter Proben bestimmt bzw. berechnet werden. Dies geschieht über manometrische Druckmessungen innerhalb von kalibrierten (Glas-)Kapillaren, welche die jeweiligen Proben enthalten. Dafür wird eine bekannte Menge des Adsorptivs, also des zu adsorbierenden Gases, bei konstanter Temperatur in die Kapillare eingeleitet und der Druckabfall, bedingt durch die auftretende Adsorption, verfolgt. Dieser Druckabfall findet bis zur Einstellung des Gleichgewichts im System statt, bis sich der Gleichgewichtsdruck p einstellt. Die Menge des im Gleichgewicht adsorbierten Gases kann anschließend aus der Menge des zudosierten Gases und der Menge des Gases, das benötigt wird, um das Totvolumen der Kapillare zu füllen, berechnet werden. Praktisch bedeutet dies, dass zunächst das Totvolumen der Kapillare, also das „freie“ Volumen in der Kapillare, sehr genau bestimmt werden muss. Dies geschieht für gewöhnlich über Helium-Pyknometrie, wobei besonders darauf zu achten ist, dass jegliche Helium-Verunreinigung vor Beginn der eigentlichen Messungen aus dem System entfernt werden. Daraufhin können Adsorptions- und Desorptionsisothermen, also die Abhängigkeiten der adsorbierten bzw. desorbierten Gasmengen vom Gleichgewichtsdruck, punktuell durch das Einleiten unterschiedlicher Gasmengen manometrisch gemessen werden. Dabei wird in kryogener Umgebung (flüssiger Stickstoff, -196 °C) und unterhalb des Sättigungsdampfdrucks p° , also ohne Kondensation des Messgases, gearbeitet. Häufig wird für Adsorptions- und Desorptionsmessungen Stickstoff als Messgas verwendet, es kommen aber auch Argon oder Krypton zum Einsatz.⁵⁴ Um die erhaltenen Ergebnisse sinnvoll vergleichen zu können, wird gemäß IUPAC das sorbierte Gasvolumen bezogen auf die Masse des Adsorbens gegen den relativen Druck im Gleichgewicht p/p° aufgetragen.⁵⁵ Phänomene, wie eine Hysterese zwischen Adsorption und Desorption, erlauben Rückschlüsse auf die Probengeometrie, z.B. die Porosität. Um die Oberfläche A_s zu bestimmen, muss die Anzahl der adsorbierten Gasmoleküle an der Oberfläche, also die Monoschichtadsorption n_{mono} , bekannt sein. Damit kann über Gleichung 7 die Oberfläche berechnet werden, wobei es sich bei N_A um die Avogadro-Konstante und bei a um den Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls handelt.

$$A_s = n_{mono} \cdot N_A \cdot a \quad (7)$$

Die Monoschichtadsorption n_{mono} kann nicht direkt gemessen werden, da mit steigendem Gasdruck eine Mehrschichtadsorption n_{ads} eintritt. Daher wird die 1938 von Brunauer, Emmett und Teller entwickelte BET-Gleichung (Gleichung 8),⁵³ welche das Verhältnis von n_{ads} zu n_{mono} in Abhängigkeit von p/p° beschreibt, zur Berechnung von n_{mono} verwendet.

$$\frac{n_{ads}}{n_{mono}} = \frac{C \cdot \frac{p}{p^\circ}}{\left(1 - \frac{p}{p^\circ}\right) \cdot \left(1 - \frac{p}{p^\circ} + C \cdot \frac{p}{p^\circ}\right)} \quad (8)$$

Die BET-Konstante C ist hierbei eine materialabhängige Konstante, welche die beim Prozess der Adsorption frei werdende Energie wichtet.⁵⁴ Mit Hilfe verschiedener Annahmen, zum Beispiel der, dass Adsorption und Desorption gleich schnell erfolgen, kann Gleichung 8 linearisiert werden (Gleichung 9). Die Annahmen zur Ableitung dieser Gleichung sind jedoch im Allgemeinen nicht für reale Adsorbate erfüllt, weshalb sie nur für einen Bereich von $0,05 < p/p^\circ < 0,30$ angewendet werden kann.⁵⁶

$$\frac{\frac{p}{p^\circ}}{\left(1 - \frac{p}{p^\circ}\right) \cdot n_{ads}} = \frac{1}{C \cdot n_{mono}} + \frac{C - 1}{C \cdot n_{mono}} \cdot \frac{p}{p^\circ} \quad (9)$$

Der Achsenabschnitt b und die Steigung m dieser Geraden betragen:

$$b = \frac{1}{C \cdot n_{mono}} \quad (10)$$

und

$$m = \frac{C - 1}{C \cdot n_{mono}} \quad (11)$$

Somit können n_{mono} und C mittels Gleichung 12 und 13 berechnet werden, was wiederum die Berechnung der Oberfläche A_s mittels Gleichung 7 ermöglicht.

$$n_{mono} = \frac{1}{b + m} \quad (12)$$

$$C = 1 + \frac{m}{b} \quad (13)$$

3 Spezieller Teil

3.1 Stand der Literatur

3.1.1 Anorganische Hohlpartikel

Seit einiger Zeit stehen anorganische Hohlpartikel im Fokus der aktuellen Forschung. Grund dafür sind die denkbaren und teilweise bereits gezeigten besonderen Anwendungsmöglichkeiten, welche auf den speziellen optischen, magnetischen, elektrischen, thermischen, elektrochemischen, photochemischen, mechanischen oder katalytischen Eigenschaften beruhen, die den jeweils maßgeschneiderten Hohlpartikeln zugeschrieben werden können.⁵⁷ In Frage kommen hierfür beispielsweise die Freisetzung und der Transport von Substanzen wie Arzneimitteln oder biologischen Molekülen, z.B. in Form von Enzymen oder DNA.⁵⁸ Zudem kann durch die Herstellung von Hohlkugeln eine Verringerung der Dichte bestimmter Materialien verwirklicht, die Untersuchung von Volumenströmen verbessert oder eine Erhöhung der aktiven Oberfläche bewirkt werden. Letzteres ist insbesondere für die Katalyse und die damit verbundene Adsorption von Gasmolekülen von Bedeutung.⁵⁹ Häufig werden für die Herstellung von anorganischen Hohlpartikeln Template zur gerichteten Formgebung verwendet. Jedoch gibt es auch Möglichkeiten der templatfreien Synthese.

Zu templatfreien Synthesen zählen Herstellungsmethoden, bei denen sich die Reaktionsprodukte unter bestimmten Bedingungen selbst anordnen. Eine Möglichkeit der Selbstanordnung stellt der Ostwald-Reifungsprozess dar. Der Ostwald-Reifungsprozess beschreibt die Bildung von Kolloiden durch den Zusammenschluss kleinerer Kolloide.⁶⁰ Die Triebkraft dahinter ist die Minimierung der Oberflächenspannung, die zur Minimierung der freien Energie des Systems führt. Die Kolloide kristallisieren an ihrer Oberfläche, beispielsweise durch äußere Temperatureinwirkung, während im Kern noch gelöstes bzw. amorphes Material vorliegt. Das System ist also nicht im Gleichgewicht, weshalb das im Inneren befindliche Material in Richtung der Schale diffundiert. Dadurch bilden sich Hohlräume im Inneren der Kolloide, was zur Bildung von Hohlpartikeln führt.⁵⁷ In diesem Zusammenhang kann die Synthese von Nanohohlpartikeln aus TiO_2 genannt werden. TiF_4 wird gelöst und in einem Autoklaven hydrothermal umgesetzt, wobei aus kolloidal gelöstem TiO_2 Nanohohlpartikel gebildet werden.⁶¹ Auf diese Weise haben YU *et al.* unter anderem CaCO_3 -, SnO_2 - und $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ -Hohlpartikel hergestellt.^{62,63}

Wie die Ostwald-Reifung basiert auch der Kirkendall-Effekt auf Diffusionsprozessen in den Partikeln.⁶⁴ Diese befinden sich nicht zwangsläufig in Lösung, sondern es liegen Kolloide, bestehend aus einem Material A, vor, welche mit einem Material B beschichtet werden. Ein

Energieeintrag in das System führt dann zu einer Reaktion an der Grenzfläche und zur gewünschten Produktbildung. Anschließend diffundieren die nicht reagierten Atome in Richtung der Grenzfläche, wobei sich Hohlräume in den Kolloiden bilden können.⁶⁵ Anhand der beiden Mechanismen können also über Diffusionsprozesse Hohlpartikel dargestellt werden. Jedoch ist zu bedenken, dass diese Diffusionsprozesse in Abhängigkeit von der Größe und Wandstärke der Kolloide irgendwann zum Erliegen kommen und somit keine beliebigen Morphologien synthetisiert werden können. Die erhaltenen Hohlkugeln liegen mit Durchmessern von weniger als einem Mikrometer vor.⁶⁶

Es können auch auf direktem Weg - ohne Template oder Aggregate - Hohlpartikel erzeugt werden. HUANG *et al.* haben zum Beispiel Zinkoxid-Hohlpartikel durch Gasphasenabscheidung in einem Zonenofen erzeugt. Dafür wird ein ZnO/Zn-Gemisch auf einer Seite des Ofens vorgelegt, welche auf 1100 °C geheizt wird. Ein konstanter Argonstrom unterstützt den Transport des Gemischs. In einer kälteren Zone befinden sich Siliciumsubstrate, auf welchen die gewünschten ZnO-Hohlpartikel bei 400-500 °C von selbst gebildet werden.⁶⁷

Um gezielt größere anorganische Hohlpartikel zu synthetisieren, müssen jedoch andere Herstellungsmethoden verwendet werden. Hier setzen die templatbasierten Synthesen von anorganischen Hohlpartikeln an. Mit ihnen können Morphologie, Durchmesser und Größenverteilung vorgegeben und gezielt verändert werden. Wird auf Template zur Herstellung der anorganischen Substanzen zurückgegriffen, so müssen Art des Templats, Oberflächenfunktionalität und Abscheidungsmethode der anorganischen Substanzen aufeinander abgestimmt werden. So können Hohlpartikel mit Durchmessern kleiner 1 μm bis hin zu wenigen 100 μm mit enger sowie breiter Größenverteilung hergestellt werden. Daher ist die Synthese von anorganischen Hohlpartikeln mit Hilfe von Templates weit verbreitet. Unterschiedliche Template kommen zum Einsatz. Sie werden in weiche und harte bzw. temporäre und stetige Template unterteilt.^{57,66} Weiche, also temporäre, Template sind z.B. suspendierte Gasblasen in einem flüssigen Medium. So kann durch eine definierte Einleitung eines Gasstroms in eine Flüssigkeit ein kurzzeitiges Templat erzeugt werden, welches die Form von den an der Phasengrenze abgeschiedenen Verbindungen vorgibt.⁶⁸ Äquivalent kann eine Suspension zwischen zwei Flüssigkeiten, beispielsweise mit Hilfe von Tensiden, derart beeinflusst werden, dass die eine Flüssigkeit (sphärische) Mizellen in der anderen bildet und wiederum eine Abscheidung der gewünschten Verbindungen an der Phasengrenze stattfindet.⁶⁹ Zudem können auch Substanzen mit niedrigem Schmelzpunkt als weiche Template bezeichnet werden. So kann z.B. Bienenwachs in einem polaren Lösungsmittel als Templat dienen. Dafür wird es geschmolzen, suspendiert und dann als

sphärisches Templat zum Erstarren gebracht. Anschließend wird es aus Lösung beschichtet und mittels Erhitzen der Reaktionslösung wieder aufgeschmolzen und dabei entfernt.⁷⁰

Die harten Template sind jene, welche in ihrer finalen, gewünschten Form der Reaktionsmischung beigefügt werden. Hier können Polymere, Metalle und Keramiken in verschiedenen Formen zum Einsatz kommen. Um Hohlpartikel zu synthetisieren, müssen jedoch auch diese Template wieder entfernt werden, was auf unterschiedliche Weisen geschehen kann.⁶⁶ Polymere können bei der Synthese von anorganischen Hohlpartikeln in vielen Fällen durch thermische Behandlung entfernt werden.^{71,72} Zusätzlich ist es denkbar, geeignete Lösungsmittel zur Entfernung dieser Template zu benutzen.^{73,74} Metalle und Keramiken hingegen lassen sich oftmals nur durch ein sich an die Reaktion anschließendes Ätzverfahren entfernen, wobei Probleme bezüglich der Stabilität der gewünschten Produktphase auftreten können.^{75,76} Eine andere Möglichkeit, Hohlpartikel mit Templaten aus Keramik oder Metall darzustellen, beruht auf dem bereits beschriebenen Kirkendall-Effekt.⁷⁷ Das bedeutet, dass Template beschichtet und mit dem Beschichtungsmaterial zur Reaktion gebracht werden. Die Diffusion der Atome im Inneren der Template führt dann zur Bildung von Hohlräumen.⁷⁸

Die Abscheidung der gewünschten Verbindungen auf den Templaten kann durch verschiedene Methoden erfolgen. Oftmals geschieht dies aus einer Lösung, welche die passende Zusammensetzung der Metallionen enthält.⁷⁹ Bei geeigneten Templaten ist es aber auch denkbar, eine Abscheidung aus der Gasphase, z.B. durch Bedampfen, durchzuführen⁸⁰ oder ein Benetzen der Oberfläche mittels einer Schmelze zu bewirken.⁸¹ Das Abscheiden aus Lösung kann durch Fällung der Metallionen in geeigneter Form erfolgen.⁸² In Abhängigkeit von Material und Methode kann die Abscheidung mit Vorläuferverbindungen oder durch direkte Erzeugung der gewünschten Produktverbindungen durchgeführt werden. Vorläuferverbindungen können beispielsweise durch die Veränderung des pH-Wertes und die dadurch eintretende Bildung von Hydroxiden erfolgen.⁸³ Jedoch können teilweise auch direkt die gewünschten Produktverbindungen, z.B. in Form der Oxide, an der Oberfläche gebildet werden.^{84,85}

Eine einfache templatbasierte Methode wurde von THOMAS *et al.* entwickelt. Diese beruht auf der hydrothermalen Synthese von Kohlenstofftemplaten unter *in situ*-Inkorporation von metallhaltigen Precursorverbindungen. Dafür werden wässrige Lösungen aus Sacchariden und Metallsalzen simultan in Autoklaven umgesetzt. Die Präzipitate werden anschließend durch thermische Behandlung von den Kohlenstofftemplaten befreit. So konnten bereits verschiedene oxidische Hohlpartikel wie Fe₂O₃, Ni₂O₃, Co₃O₄, CeO₂, MgO und CuO oder auch CoFe₂O₄ hergestellt werden.^{86,87} Weit verbreitet ist auch die Synthese von anorganischen

Hohlpartikeln durch Beschichtung von Polystyrolpartikeln. Insbesondere die zielgerichtet funktionalisierbare Oberfläche dieser Polymerpartikel ist von Vorteil. Um die Zahl der Reaktionsschritte zu verringern, entwickelten Wu *et al.* eine Syntheseroute zur Herstellung von SiO₂-, TiO₂- und ZnO-Hohlpartikeln, welche auf Polystyrol-Templaten basiert. Hierbei läuft die Abscheidung der Metallprecursor in einem Reaktionsmedium ab, welches gleichzeitig ein Auflösen der Template bewirkt.^{85,88} Es existieren noch viele weitere Kombinationen von Templaten und Abscheidungsmöglichkeiten. Generell gilt es, bei der templatbasierten Synthese drei grundlegende Schritte zu erfüllen: die Funktionalisierung der Templatpartikel, die kontrollierte Fällung der Precursor-Verbindungen und die Templatentfernung.

3.1.2 Ausgewählte thermographische Phosphore

3.1.2.1 Allgemeines

Thermographische Phosphore (TGPs) sind Materialien, welche nach Anregung eine temperaturabhängige Emission von elektromagnetischer Strahlung zeigen. Es kann eine Kalibrierung der Emission gegen die Temperatur erfolgen, was dazu führt, dass unbekannte Temperaturen in verschiedenen Umgebungen bestimmt werden können. Die kontaktfreie Temperaturmessung durch Detektion der Emissionsspektren hat erhebliche Vorteile für verschiedene Anwendungen, z.B. in Apparaturen mit beweglichen Teilen. Dafür können TGP-Beschichtungen beispielsweise auf die beweglichen Teile aufgebracht werden und wandnahe Temperaturmessungen durchgeführt werden. Außerdem kommt hinzu, dass durch das Aerosolieren von TGP-Partikeln variable bzw. bewegte Temperaturfelder detektiert werden können. Das heißt, mit Hilfe von thermographischen Phosphoren kann eine orts aufgelöste, schnelle, einfache und in bewegten Prüfkörpern anwendbare Temperaturbestimmung durchgeführt werden.¹³ Auf einige bekannte Vertreter der thermographischen Phosphore wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

3.1.2.2 Europium-dotiertes Yttriumoxid

Europium-dotiertes Yttriumoxid ist einer der bekanntesten und weit verbreitetsten Leuchtstoffe.⁸⁹⁻⁹¹ Für gewöhnlich findet sich in der Literatur die Schreibweise $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_x$, wobei x für den Dotierungsgrad steht. Dieser bezieht sich auf den Yttriumgehalt, weshalb die formal richtige Schreibweise der Summenformel folgende ist: $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$. Bis 1050 °C bilden Yttriumoxid (Y_2O_3) und Europiumoxid (Eu_2O_3) kubische Kristallsysteme und kristallisieren mit der Raumgruppe $Ia\bar{3}$. Die Struktur ist in Abbildung 14 dargestellt. Die Metallionen sind sechsfach von Sauerstoffionen koordiniert.

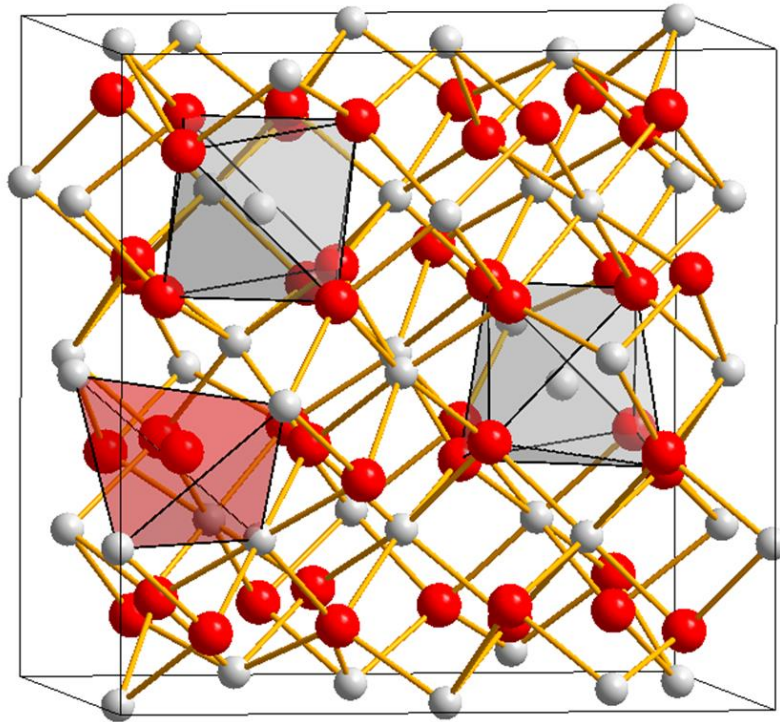


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Struktur von Y_2O_3 mit Veranschaulichung der Koordinationspolyeder von Y^{3+} (grau) und O^{2-} (rot).

Da Yttrium ($0,90 \text{ \AA}$) und Europium ($0,94 \text{ \AA}$) ähnliche Ionenradien haben, kann Europium problemlos in die Struktur von Y_2O_3 eingebaut werden,⁹² wodurch eine feste Lösung mit gleichem Kristallsystem erhalten wird. Dies führt zu einer linearen Vergrößerung des Gitterparameters a (Vegard'sche Regel⁹³). Oberhalb von 1050 °C gibt es weitere Modifikationen der Metalloxide. Eu_2O_3 bildet z.B. bereits ab 1075 °C ein monoklines Kristallsystem aus.⁹⁴ Jedoch bleibt die kubische Kristallstruktur zumindest bei geringer Substitution von Y durch Eu auch oberhalb von 1075 °C erhalten.

Europium-dotiertes Yttriumoxid emittiert unter UV-Anregung rotes Licht. Dafür liegt die optimale Anregungswellenlänge bei 254 nm und das Emissionsspektrum (Abbildung 15) hat neben diversen kleineren Peaks einen sehr intensiven Peak bei 611 nm . Die Quantenausbeute des emittierten Lichts ist bei dieser Anregung sehr groß und beträgt ca. 80% ²⁸, weshalb der Phosphor unter anderem vielseitig Verwendung in LED-Lampen oder -Bildschirmen findet. Die intensivsten Peaks werden durch die Energieniveauübergänge $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) der eingebauten Eu^{3+} -Ionen erzeugt.

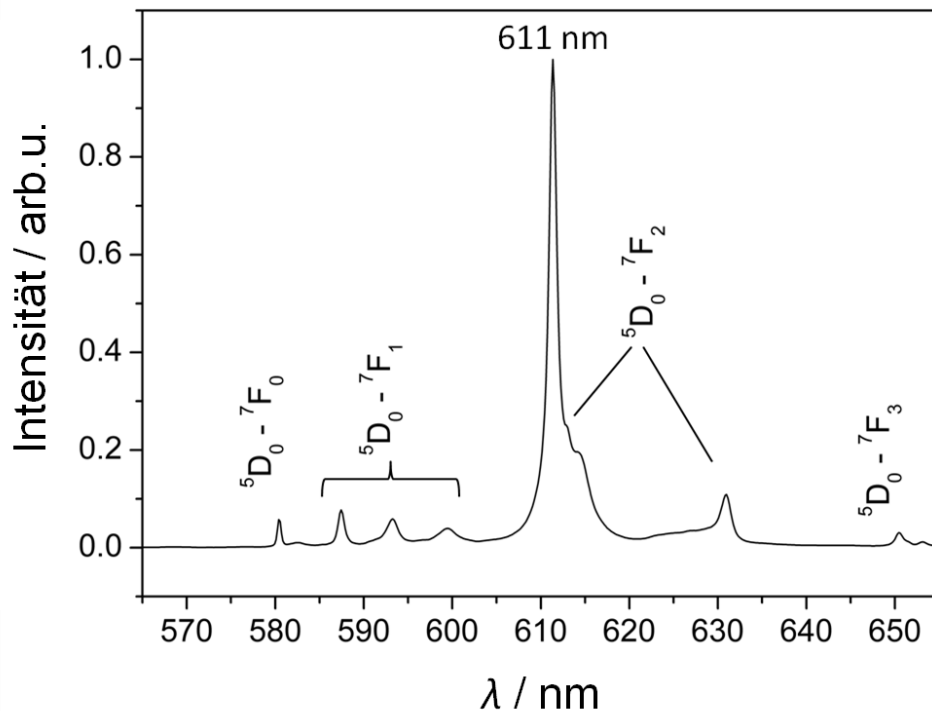


Abbildung 15: Normiertes Emissionsspektrum von Y₂O₃:Eu nach UV-Anregung mit $\lambda = 266$ nm.

Außerdem eignet sich der Leuchtstoff für thermometrische Messungen, was bereits in der Literatur beschrieben ist.^{41,95,96} Die diversen Emissionspeaks können durch geeignete Filtersysteme getrennt detektiert, integriert und ins Verhältnis gesetzt werden. Diese Verhältnisbildung ist bei geeigneter Wahl der Emissionspeaks temperaturabhängig, was dazu führt, dass die ratio-Methode für eine Temperaturkalibrierung und -bestimmung eingesetzt werden kann. Da Y₂O₃:Eu die intensivsten Peaks für die Übergänge $^5D_0 - ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$) zeigt, ist es von Vorteil, ein Verhältnis zwischen diesen zu bilden und temperaturabhängig zu verfolgen (ratio-Methode). Da jedoch alle Übergänge vom gleichen angeregten Niveau (5D_0) ausgehen, sollte die thermisch induzierte Relaxationswahrscheinlichkeit für alle Übergänge gleichermaßen mit der Temperatur erhöht werden. Das bedeutet wiederum, dass sich die Intensitäten der auftretenden Emissionspeaks im gleichen Verhältnis verringern sollten, also keine signifikante Änderung des Verhältnisses der Intensitäten festgestellt werden kann. Dementsprechend stellt sich die Frage, weshalb sich die einzelnen Übergangswahrscheinlichkeiten unterschiedlich mit der Temperatur verändern. Grund dafür ist der Einbau von Europiumionen auf zwei verschiedenen Yttriumatomlagen mit unterschiedlicher Symmetrie (S_6 , C_2). Diese sind in Abbildung 16 gezeigt.

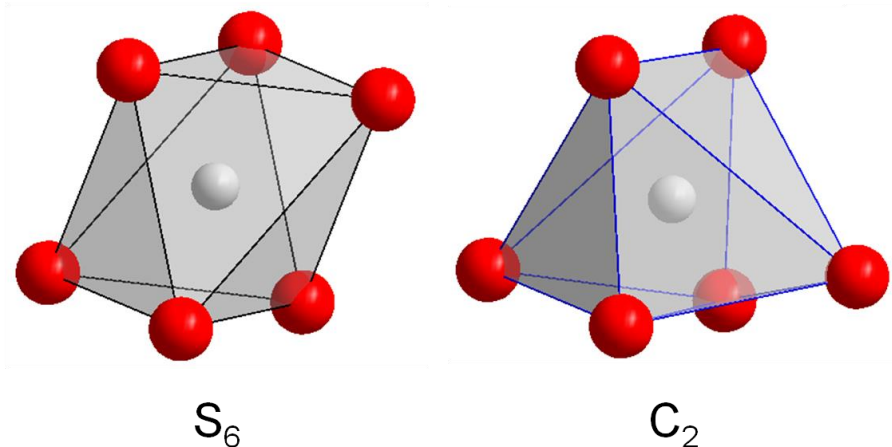


Abbildung 16: Koordinationspolyeder um die verschiedenen Y^{3+} -Lagen in Y_2O_3 mit S_6 - bzw. C_2 -Symmetrie (Y: grau, O: rot).

Ein Großteil der Emission stammt von den Eu^{3+} -Ionen auf der Lage mit C_2 -Symmetrie. Die Lage mit S_6 -Symmetrie verfügt über ein Inversionszentrum, was zur Folge hat, dass es sich bei den intensiven elektrischen Dipolübergängen um verbotene Übergänge handelt. Schwache magnetische Dipolübergänge hingegen gehen von Eu^{3+} -Ionen auf beiden Lagen aus.^{97,98} Durch Erhöhung der Temperatur kommt es zur Ausdehnung des Gitters sowie zur geringfügigen Änderung der chemischen Umgebung der Eu^{3+} -Ionen. Diese und weitere Faktoren, wie die mögliche Energieübertragung von S_6 - zu C_2 - Eu^{3+} -Ionen, beeinflussen die Relaxationswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Übergänge.^{99,100} Dabei ändern sich die Übergangswahrscheinlichkeiten der elektrischen Dipolübergänge ($^5D_0 - ^7F_2$) in anderem Maße als die der magnetischen Dipolübergänge ($^5D_0 - ^7F_1$). Es resultiert, dass ein sich mit der Temperatur änderndes Intensitätsverhältnis zur Temperaturkalibrierung und -messung verwendet werden kann.^{92,101} Der Nachteil der beschriebenen Übergänge ist die zwar ausreichende, aber dennoch geringe, resultierende Empfindlichkeit der Temperaturbestimmung. Das kann durch eine Verhältnisbildung zwischen den Peaks der Übergänge $^5D_1 - ^7F_J$ mit $^5D_0 - ^7F_J$ verbessert werden. Jedoch haben die Übergänge $^5D_0 - ^7F_J$ im Gegensatz zu den Übergängen $^5D_1 - ^7F_J$ den großen Vorteil einer deutlich höheren Intensität der Emissionspeaks. Eine hohe Emissionsintensität ist für die Einzelpartikelspektroskopie von entscheidender Bedeutung, da dies zu einem verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis führt.⁴¹

Die Synthese von Europium-dotiertem Yttriumoxid kann auf verschiedene Arten geschehen. So können die beiden Metalloxide verrieben, gepresst und bei hohen Temperaturen miteinander umgesetzt werden, was zu dem gewünschten Produkt $Y_2O_3:Eu$ führt, jedoch energetisch sehr ineffizient ist und keine Kontrolle über die Morphologie erlaubt.^{91,102} Zum

anderen können Yttrium und Europium enthaltende Vorläuferverbindungen synthetisiert und durch anschließende thermische Behandlung gemeinsam zersetzt werden. Vorteile von diesem Syntheseweg sind die bessere Energieeffizienz sowie die Möglichkeit, die Morphologie des Produkts zu beeinflussen.^{102–104} Für die sogenannte Sol-Gel-Synthese von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ werden z.B. Yttrium- und Europiumsalze in Wasser gelöst, mit Hilfe von Ethylenglykol und Citronensäure geliert und anschließend thermisch behandelt, wodurch fein verteilte Partikel aus Europium-dotiertem Yttriumoxid erhalten werden.^{105,106}

Die Herstellung von Yttriumoxid-Hohlpartikeln mit Durchmessern kleiner $4\text{ }\mu\text{m}$ wurde bereits früher beschrieben. HONG *et al.* haben die homogene Abscheidung aus Lösung mittels Harnstoff verwendet. Auf amorphen Siliciumdioxid-Partikeln wurden Europium-dotierte Yttriumprecursor-Verbindungen abgeschieden. Die verwendeten SiO_2 -Template wurden anschließend mit Natronlauge entfernt, wodurch $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Hohlpartikel mit einem Durchmesser von 140-180 nm und einer Wandstärke von 20-40 nm erhalten wurden.¹⁰⁷ Li *et al.* entwickelten eine hydrothermale Synthesemethode zur Herstellung von monodispersen Kohlenstoffpartikeln mit funktioneller Oberfläche und einem Durchmesser zwischen 200 und 1500 nm in Abhängigkeit von den Syntheseparametern.¹⁰⁸ Diese Templatpartikel wurden mit Europium-dotierten Yttriumprecursoren imprägniert. Es wurde davon ausgegangen, dass die Metallkation bereits stark genug an die hydrophile Oberfläche adsorbiert waren, sodass eine anschließende thermische Behandlung die Entfernung des Templats und die Bildung der Hohlpartikel herbeiführte. So konnten unter anderem $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Hohlpartikel mit einem Durchmesser von 400-500 nm hergestellt werden.⁹⁸ Hi *et al.* nutzten Kunststoff-Template zur Synthese von Y_2O_3 -Hohlpartikeln. Dafür wurden mittels radikalischer Copolymerisation anionische Poly(Styrol-Methacrylsäure)-Partikel hergestellt. Diese wurden analog zu den Siliciumdioxid-Templaten durch eine Harnstoff-basierte Abscheidung von Y(OH)CO_3 beschichtet. Dieses Precursormaterial konnte durch thermische Behandlung bei gleichzeitiger Verbrennung des Templats zur Bildung von Y_2O_3 -Hohlpartikeln verwendet werden. Dadurch wurden Hohlpartikel mit einem Durchmesser von 500 nm und einer Wandstärke von ca. 50 nm erhalten.¹⁰⁹ ZHANG *et al.* nutzten eine ähnliche Synthesemethode basierend auf Melaminformamid-Templatpartikeln. Diese konnten mit einem Durchmesser von $2,3\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt werden, wodurch Y_2O_3 -Mikrohohlpartikel mit einem Durchmesser von ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ und einer Wandstärke von 100 nm resultierten.¹¹⁰ Eine templatfreie Methode wurde von DEVARAJU *et al.* entwickelt. Hierbei handelt es sich um die solvothermale Synthese von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ -Hohlpartikeln. Dafür wurden die jeweiligen Nitrate in Ethanol gelöst und bei unterschiedlichen pH-Werten und Temperaturen in Autoklaven umgesetzt. Anschließende thermische Behandlung führte zu

Y₂O₃:Tb-Mikrohohlpartikeln mit einem Durchmesser von 1-4 µm.¹¹¹ Wie hier aufgeführt, gibt es einige Methoden zur Synthese von Hohlpartikeln mit Durchmessern kleiner 5 µm. Trotz ausgiebiger Recherche konnten keine Veröffentlichungen zu Yttriumoxid-basierten Hohlpartikeln mit größeren Durchmessern in der Literatur gefunden werden. Daher ist es von großem Interesse, sowohl eine Syntheseroute zu entwickeln, als auch mögliche Anwendungsgebiete, z.B. das der Gasphasenthermometrie, zu erschließen.

3.1.2.3 Yttriumsilicat-Phosphore

Die in Kapitel 3.1.2.2 für Y_2O_3 beschriebenen Synthesemethoden können analog für die Synthese von Yttriumsilicaten genutzt werden. Die bekanntesten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind Y_2SiO_5 und $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. In beiden Verbindungen kann Yttrium durch Lanthanoide substituiert werden.

Y_2SiO_5 ist polymorph und kann je nach Temperatur in verschiedenen Modifikationen vorliegen. Die Niedrigtemperaturphase ($\leq 1100\text{ °C}$) von Y_2SiO_5 ist monoklin und kristallisiert mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Dabei existieren zwei verschiedene Atomlagen, in denen Yttriumatome von neun bzw. sieben Sauerstoffatomen umgeben sind. Für die Siliciumatome existiert nur eine Lage, welche sich durch eine tetraedrische Sauerstoffatomkoordination auszeichnet.^{112,113} Die Struktur ist in Abbildung 17 gezeigt.

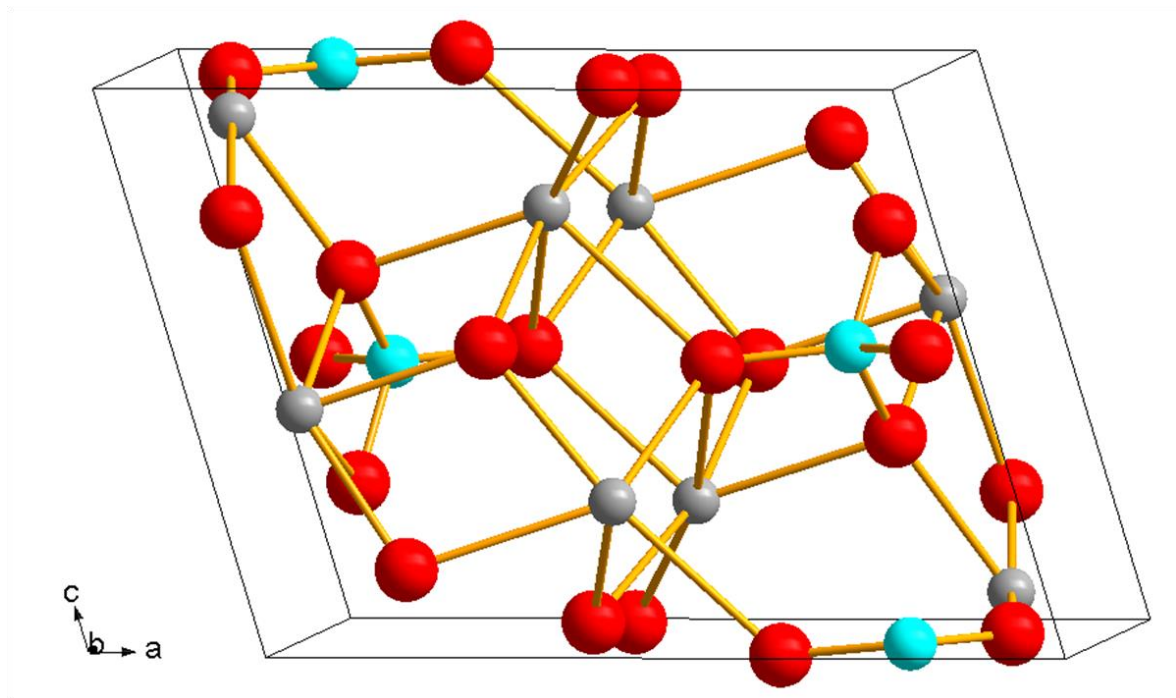


Abbildung 17: Kristallstruktur von Y_2SiO_5 in der monoklinen Niedertemperaturphase (Raumgruppe: $P2_1/c$, Y: grau, Si: blau, O: rot).

Wird Y_2SiO_5 über eine Temperatur von 1100 °C erhitzt, so wandelt sich die Struktur in die Hochtemperaturmodifikation um, welche mit der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert. Auch bei dieser Modifikation existieren zwei verschiedene Yttrium- und eine Siliciumatomlage. Im Unterschied zu der Niedrigtemperaturmodifikation ändert sich die chemische Umgebung der Yttriumatome. Sie werden von sechs bzw. von sieben Sauerstoffatomen koordiniert.^{112,113} Die Kristallstruktur der Hochtemperaturphase von Y_2SiO_5 ist in Abbildung 18 gezeigt.

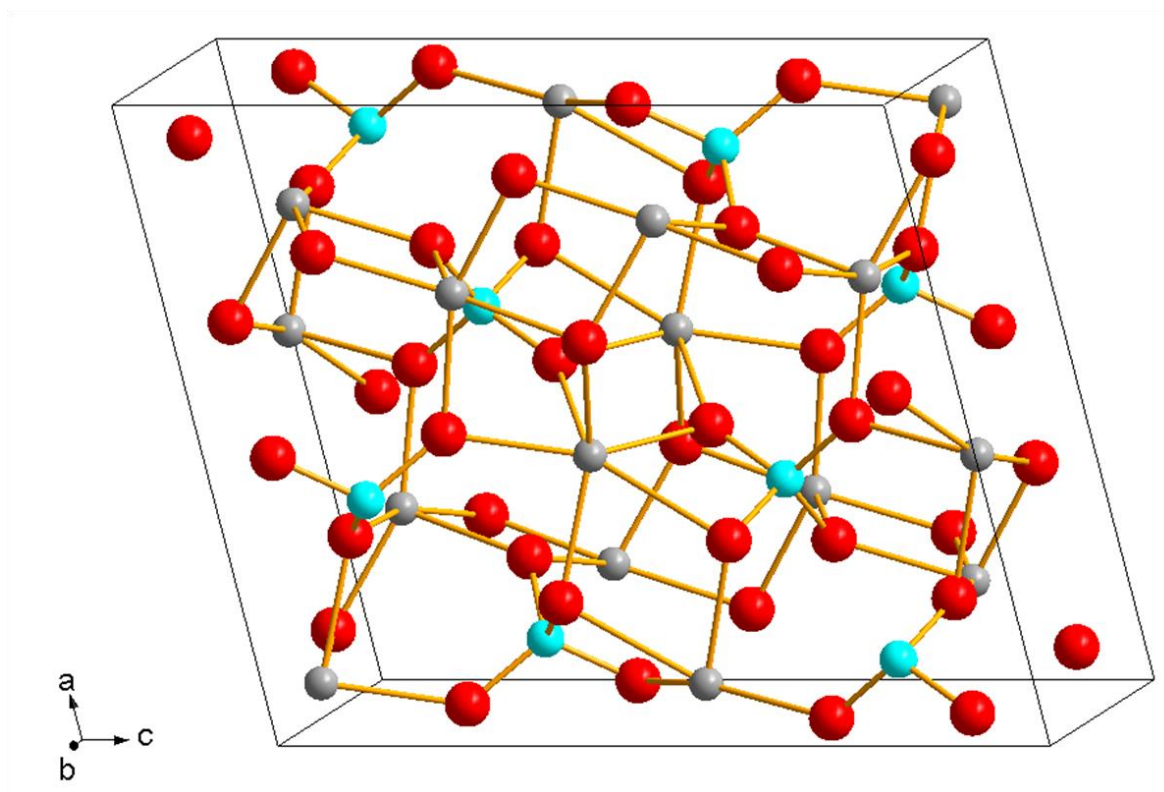


Abbildung 18: Hochtemperaturmodifikation von Y_2SiO_5 in der Raumgruppe $C2/c$ (Y: grau, Si: blau, O: rot).

In beiden Modifikationen von Y_2SiO_5 treten für die beiden unterschiedlichen Yttriumatomlagen spezifische Peaks im Emissionsspektrum auf. Diese können bei tiefen Temperaturen separat detektiert werden.^{97,114} Bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen ist dies nicht mehr möglich, da eine Energieübertragung zwischen den Dotierungselementen der jeweiligen Lagen stattfinden kann. Daraus resultiert eine Detektion des kombinierten Emissionsspektrums erzeugt durch Eu^{3+} auf beiden Lagen.^{97,114} Interessant ist zudem der Vergleich des Emissionsverhaltens zwischen Niedrig- und Hochtemperaturmodifikation. Hierfür konnte von LIN *et al.* gezeigt werden, dass die integrierte Emissionsintensität für die Hochtemperaturmodifikation höher als für die Niedrigtemperaturmodifikation ist. Dies wird durch eine höhere Flexibilität der Atome in der Niedrigtemperaturmodifikation begründet. So kann eine geringfügige Ausdehnung der Atome der Niedrigtemperaturmodifikation, bedingt durch Strahlungsanregung, stattfinden, was wiederum die Wahrscheinlichkeit von nicht strahlenden Relaxationsübergängen erhöht. Somit ist die Hochtemperaturmodifikation von Y_2SiO_5 für Lumineszenzuntersuchungen geeigneter.¹¹²

Eine weitere Wirtsverbindung zur Herstellung von Phosphoren, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ist ebenfalls polymorph. Es sind fünf verschiedene Phasen bekannt. Diese werden als γ -, α -, β -, γ - und

δ -Modifikation bezeichnet. Die Strukturen werden aus verknüpften $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ -Gruppen und $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern (α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, alternativ $\text{Y}_4(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{SiO}_4)$) oder aus $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ -Einheiten (γ -, β -, γ - und δ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) aufgebaut. Ein Beispielmateriale für Anwendungstemperaturen in der Thermometrie unterhalb von 1000 °C ist das von YIN *et al.* beschriebene α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Tb}$. Dieses konnte mittels Sol-Gel-Synthese durch thermische Behandlung bei 1000 °C hergestellt werden. In Abhängigkeit von der Terbiumkonzentration wurde eine Veränderung der blauen bzw. grünen Anteile im Emissionsspektrum detektiert. Das bedeutet, dass für geringe Terbiumkonzentrationen verhältnismäßig hohe Intensitäten im blauen Spektralbereich detektiert werden konnten, welche bei höheren Konzentration nicht mehr auftraten.^{115–117}

Die Synthese von Y_2SiO_5 oder anderen Yttriumsilicaten als Volumenmaterial bzw. in Form von Vollpartikeln wird vielfach in der Literatur beschrieben.^{118–124} So konnten z.B. $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ -Vollpartikel mit einem Durchmesser von 1-5 μm erhalten werden, indem Reaktionsmischungen aus Yttriumnitrat, Terbiumnitrat und SiO_2 -Nanopartikeln über Sprühtrocknung zur Reaktion gebracht wurden.¹²⁵ Volumenmaterial von Yttriumsilicaten mit verschiedenen Dotierungen, wie Cer, Europium oder Dysprosium, wurde in der Literatur bereits im Rahmen der Thermometrie beschrieben.^{10,126,127} Synthesemethoden von hohlen Yttriumsilicatpartikeln beschränken sich in der Literatur jedoch auf Nano- bzw. Submikropartikel. ZHOU *et al.* haben eine Synthese von Y_2SiO_5 -Hohlkugeln mit einem Durchmesser von ca. 230 nm entwickelt. Dafür wurden $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ -Nanopartikel präzipitiert. Dies geschah mit Hilfe von Harnstoff ohne Verwendung von Templaten. Die erhaltenen Partikel wurden anschließend mittels des Stöber-Prozesses mit SiO_2 beschichtet, was durch thermische Behandlung zu Nanohohlpartikeln führte.¹²⁸ Weitere insbesondere größere Hohlpartikel bestehend aus Yttriumsilicaten sind bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. Daher ist die Entwicklung der Synthese und die Verwendung von Mikrohohlpartikeln dieser Phosphore besonders interessant.

3.1.2.4 Yttrium-Aluminium-Granat dotiert mit Lanthanoiden

Yttrium-Aluminium-Granat ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG) ist eine Wirtsverbindung, die für verschiedene Phosphore zur Erzeugung von Licht unterschiedlicher Wellenlänge verwendet wird. Ein häufig verwendeter Phosphor ist mit Neodym dotierter YAG, welcher Verwendung in Nd:YAG-Lasern findet.^{129,130} Hierbei wird durch Frequenzverdopplung ein grüner Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 532 nm erzeugt.¹³¹ YAG kann mit vielen Lanthanoiden dotiert werden, wobei die Yttriumatomposition im Kristallgitter durch das jeweilige Dotierungselement besetzt wird. $(\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ wird auch als YAG:Ln_x abgekürzt. YAG-basierte Leuchtstoffe kristallisieren meist kubisch (Raumgruppe $Ia\bar{3}d$). Dabei gibt es im Gegensatz zu Y_2O_3 nur eine Y^{3+} -Lage, welche von acht Sauerstoffionen umgeben ist. Für die Aluminiumatom existieren zwei unterschiedliche Lagen, auf denen die Al-Atome vierfach beziehungsweise sechsfach durch Sauerstoffionen koordiniert werden.¹³² Die Kristallstruktur ist in Abbildung 19 gezeigt.

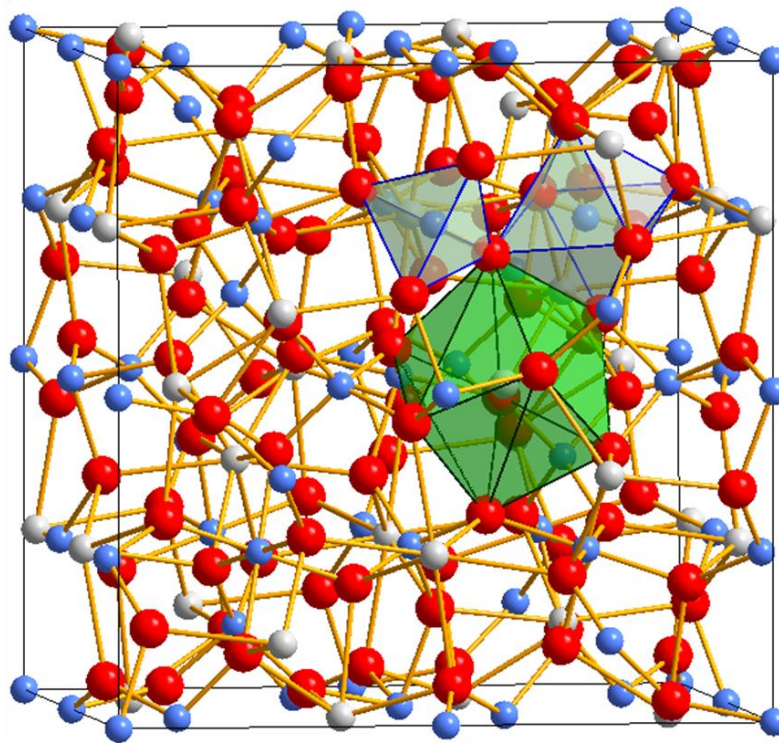


Abbildung 19: Kristallstruktur von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ sowie Darstellung der Koordinationspolyeder der Metallionen (Y: grau, Al: blau, O: rot).

Unterschiedliche Dotierungen führen zu verschiedensten Anwendungen, z.B. in Leuchtdioden, zur Temperaturbestimmung oder in Solarzellen.^{133–136} Die Dotierung von YAG mit Europium führt zu einem Leuchtstoff, welcher für thermometrische Messungen geeignet ist. Dieser hat bezüglich seiner Leuchteigenschaften und seines Anwendungsbereiches

verglichen mit $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ Vorteile. So zeigt YAG:Eu eine höhere Temperaturbeständigkeit und ist bei hohen Temperaturen in der Phosphorthermometrie durch Bestimmung der Abklingzeiten geeignet.¹³⁷ Besonders zu erwähnen ist auch die Dotierung von YAG mit Dysprosium. YAG:Dy ist für Hochtemperatur-Thermometriemessungen ebenfalls sehr gut geeignet. Grund dafür ist, dass der Leuchtstoff bei hohen Temperaturen emittiert und eine gute Sensitivität sowohl bei Anwendung der Verhältnismethode^{138,139} (siehe Abbildung 12) als auch bei der Bestimmung der Abklingzeiten zeigt.^{140,141} In der Literatur wird von Messungen bis 1950 K berichtet, womit YAG:Dy der Phosphor mit der höchstmöglichen bisher bekannten Anwendungstemperatur ist.^{8,142}

Syntheserouten zur Herstellung von YAG-Leuchtstoffen als Volumenmaterial sind vielfach in der Literatur beschrieben.^{143–145} Um die Herstellung dieser Leuchtstoffe in Form von Mikrohohlpartikeln zu überblicken, ist es sinnvoll, zunächst bekannte Synthesen von Hohlpartikeln aus Aluminiumoxid zu betrachten. Li *et al.* haben beispielsweise eine templatfreie Synthese zur Herstellung von Al_2O_3 -Nanohohlkugeln mit einem Durchmesser von 50 bis 200 nm entwickelt. Diese beruht auf der Verbrennung einer ethanolischen AlCl_3 -Lösung, welche in einem Gasstrom aerolisiert und mit hoher Geschwindigkeit in eine Jet-Flamme geleitet wird.¹⁴⁶ MANN *et al.* verwirklichten ebenfalls eine templatfreie Synthesemethode. Hierfür wurden $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ und Harnstoff in Wasser gelöst und hydrothermal umgesetzt. Nach thermischer Behandlung konnten so Al_2O_3 -Mikrohohlpartikel mit einem Durchmesser von 4 bis $5\ \mu\text{m}$ erhalten werden.¹⁴⁷ HU *et al.* haben ein Blockcopolymer (PS-b-PHEA) mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und Tetrahydrofuran in einem Autoklaven zu AlOOH -Mikrohohlpartikeln umgesetzt, welche zu Al_2O_3 -Hohlpartikeln umgesetzt wurden. Die Hohlpartikel hatten Durchmesser von $3\ \mu\text{m}$ und Wandstärken von ca. 500 nm.¹⁴⁸ Zudem wurden diverse templatgerichtete Synthesen veröffentlicht. MOKAYA *et al.* haben beispielsweise Kohlenstofftemplate durch Acetonitrilverbrennung erzeugt und diese mit $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ imprägniert. Durch thermische Behandlung an Luft konnten so Al_2O_3 -Mikrohohlkugeln mit einem Durchmesser von 2 bis $5\ \mu\text{m}$ hergestellt werden.¹⁴⁹ Im Gegensatz zu Synthesen von reinen Aluminiumoxid-Hohlpartikeln sind Synthesen zur Herstellung von Mikrohohlpartikel-Leuchtstoffen mit Aluminium-Precursoren wenig verbreitet. KANG *et al.* verwirklichten eine Herstellungsmethode von $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ (BAM:Eu) durch Sprühtrocknung von Metallsalzlösungen. So konnten BAM:Eu-Mikrohohlpartikel mit einem Durchmesser von 1 bis $5\ \mu\text{m}$ erzeugt werden.¹⁵⁰ Zudem existiert eine von JUNG *et al.* entwickelte Methode zur Herstellung von YAG:Ce-Hohlpartikeln. Hierfür wurden $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Templatpartikel synthetisiert und mit Hilfe von Harnstoff mit Cer-dotiertem $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ beschichtet. Durch Kalzinierung konnten so

Hohlpartikel mit einem Durchmesser von ca. 600 nm hergestellt werden.¹⁵¹ Weitere Mikrohohlpartikel von YAG-Leuchtstoffen sind in der Literatur nicht beschrieben. Anhand dieses Überblicks zum Stand der Literatur wird klar, dass Lücken bezüglich aluminiumhaltiger Leuchtstoff-Hohlpartikel bestehen. Dies ist sowohl für die verschiedensten Verbindungsklassen von Leuchtstoffen als auch für Durchmesser größer 5 μm der Fall.

3.1.2.5 Yttriumoxidsulfid-Leuchtstoffe

Yttriumoxidsulfid-Leuchtstoffe sind industriell vielseitig genutzte Materialien. Insbesondere $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ wird seit Jahrzehnten als Volumenmaterial verwendet.¹⁵² Zudem ist die Umwandlung von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ zu $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ bekannt und wurde bereits auf eine Vielzahl an weiteren Dotierungselementen wie Samarium, Magnesium oder Titan erweitert. Daraus resultieren viele verschiedene Anwendungsmöglichkeiten, z.B. in Bildschirmen oder Leuchtstoffröhren.¹⁵³ $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ emittiert bei Anregung mit UV-Licht im roten Wellenlängenbereich. Verantwortlich sind hierfür die Übergänge $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) der Eu^{3+} -Ionen.¹⁵⁴ Emissionsspektren verschiedener Oxidsulfid-Leuchtstoffe sind in Abbildung 20 gezeigt.

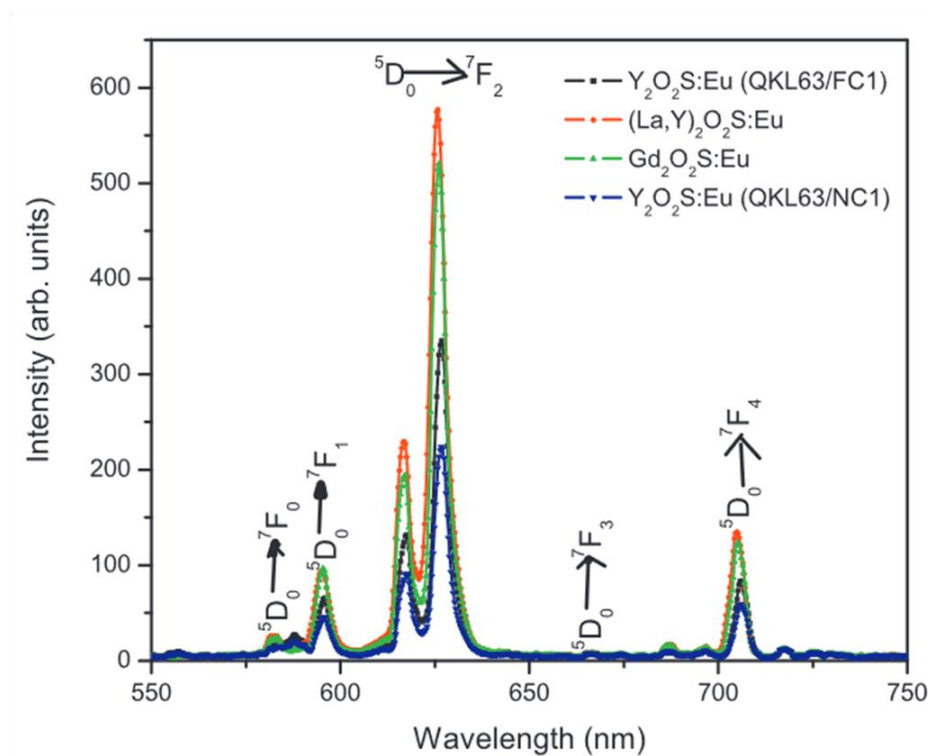


Abbildung 20: Emissionsspektren verschiedener Oxidsulfide mit Europiumdotierung nach UV-Anregung mit $\lambda = 334 \text{ nm}$ (Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier verwendet, Copyright 2011).¹⁵⁴

KAWAHARA *et al.* haben $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Vollpartikel mittels Harnstoff hergestellt und in einer schwefelhaltigen Atmosphäre thermisch behandelt. Dafür wurden die Partikel in einen Tiegel, umgeben von einem größeren weiteren Tiegel, überführt. In dem Außentiegel wurden ein $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{S}$ -Gemisch vorgelegt und beide Tiegel mit einem Deckel verschlossen. Durch Erhitzen dieses Reaktionsgefäßes konnten $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ -Vollpartikel mit einem Durchmesser von 100 bis 200 nm hergestellt werden. Eine topochemische Umwandlung des Edukts war möglich.¹⁵⁵ Mit dieser Synthesemethode konnten YANG *et al.* sowie HAN *et al.*

auch Nanostäbchen und hohle Nanofasern aus $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ synthetisieren.^{156,157} LIU *et al.* verwendeten CS_2 als Reagenz. Dafür wurden sphärische $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Sm}$ -Vollpartikel mit Durchmessern bis zu 300 nm solvothermal hergestellt und in modifizierten Graphittiegeln mit CS_2 umgesetzt. So konnten $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Sm}$ -Hohlpartikel mit Durchmessern von bis zu 220 nm synthetisiert werden.¹⁵⁸ Diese Methode wurde auf $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$ -Hohlpartikel erweitert, welche mithilfe von Harnstoff und Kohlenstofftemplaten hergestellt wurden. Dadurch konnten 300 bis 400 nm große $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu},\text{Mg},\text{Ti}$ -Hohlpartikel erhalten werden, welche jedoch weitestgehend agglomeriert vorlagen.¹⁵⁹ Neben den zahlreichen in der Literatur beschriebenen industriellen Anwendungsmöglichkeiten von Yttriumoxidsulfid-basierten Leuchtstoffen konnte auch die Einsatzfähigkeit für thermometrische Analysen bereits belegt werden. So zeigten FEIST und HEYES z.B. mit $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Sm}$, dass Phosphorthermometrie mittels der ratio-Methode im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1100 K mit einer Genauigkeit der Temperaturbestimmung von $\pm 1\%$ möglich ist.¹⁶⁰

3.1.2.6 $M_2SiO_4:Eu$ -Leuchtstoffe ($M = Ca, Sr, Ba$)

Für die Festkörpersynthesen von $M_2SiO_4:Eu$ ($M = Ca, Sr, Ba$) werden die Edukte in Form von Oxiden oder Carbonaten verrieben und bei hohen Temperaturen (1200-1300 °C) mehrere Stunden umgesetzt.¹⁶¹ Dabei muss in einer reduzierenden Atmosphäre gearbeitet werden, um Eu^{3+} zu Eu^{2+} zu reduzieren. Der dadurch erhaltene Leuchtstoff emittiert ein intensiv grünes Licht,¹⁶¹ begründet durch die für Eu^{2+} erlaubten $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ -Übergänge¹⁶² und kommt daher bei der Herstellung von Leuchtstofflampen zum Einsatz.^{163,164} Emissionsspektren von $Ba_2SiO_4:Eu$, hergestellt mit verschiedenen Syntheseparametern, sind in Abbildung 21 gezeigt.

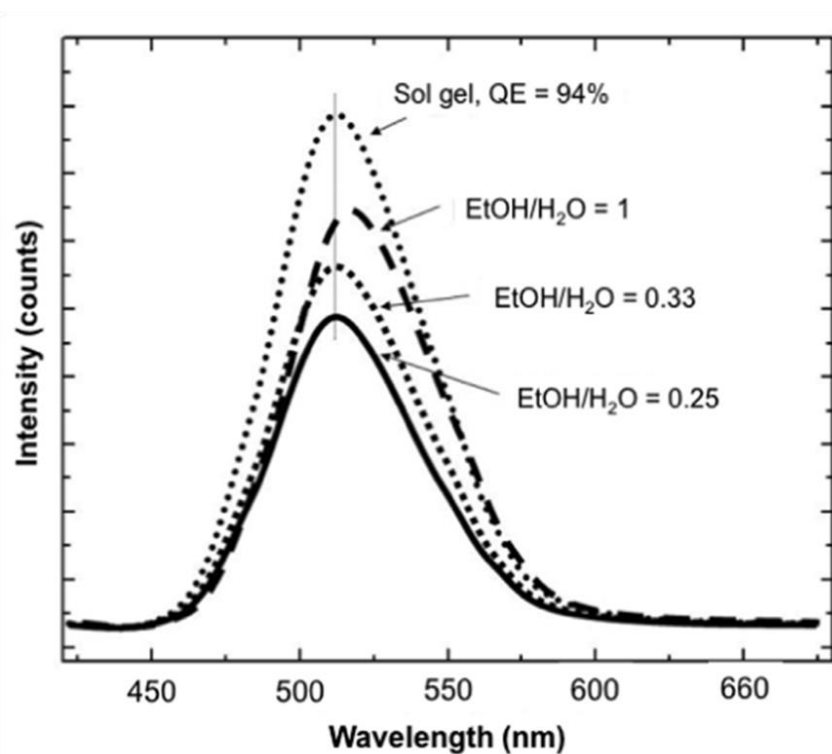


Abbildung 21: Emissionsspektren von $Ba_2SiO_4:Eu$ hergestellt mit verschiedenen Reaktionsbedingungen unter UV-Anregung mit $\lambda = 380$ nm (Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier verwendet, Copyright 2015).¹⁶⁵

Äquivalente Leuchtstoffe mit Calcium bzw. Strontium anstelle von Barium können hergestellt werden, was zur Verschiebung des Emissionsmaximums zu kleineren bzw. größeren Wellenlängen führt.¹⁶⁶ Dadurch können aus den Leuchtstoffen $Ca_2SiO_4:Eu$, $Ba_2SiO_4:Eu$ und $Sr_2SiO_4:Eu$ Leuchtdioden mit einstellbarer Farbe gefertigt werden.¹⁶⁶ Was die Herstellung dieser Phosphore in Form von Mikrohohlpartikeln oder deren Funktion als TGP's angeht, gibt es wenige Literaturarbeiten. YANG *et al.* haben $Sr_2SiO_4:Eu$ in Form von bis zu $2\ \mu m$ großen, sphärischen Vollpartikeln mittels Sprühtrocknung synthetisiert. Diese Partikel wurden ausgehend von den Nitraten bei 1150 °C hergestellt. Eine technische

Methode zur Produktion solcher Materialien konnte entwickelt werden.¹⁶⁷ Diese sind jedoch weder hohl, noch groß genug für die gewünschten Anwendungen in dieser Arbeit. XU *et al.* hingegen verwirklichten eine Synthese von $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$ -Mikrohohlpartikeln mittels einer templatbasierten Methode. Dafür wurden Polystyrol-Mikrokugeln hergestellt und mit SiO_2 beschichtet. Anschließend wurden mithilfe einer Sol-Gel-Methode die Metallprecursoren darauf abgeschieden. Um die Form der Mikrohohlpartikel zu erhalten, musste letztlich noch eine Bornitridschicht zur Stabilisierung aufgebracht werden, wodurch $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln mit einem Durchmesser von ca. 500 nm erhalten werden konnten.¹⁶⁸

3.2 Templatpartikel

Für die templatbasierte Synthese von anorganischen Hohlpartikeln können verschiedene Materialien zum Einsatz kommen. Einige Möglichkeiten werden im Folgenden vorgestellt. Bei einem der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Template handelte es sich um hydrothermal synthetisierte Kohlenstoffpartikel.¹⁴ Diese können aus Glucose-/Fructose-Lösungen in Autoklaven hergestellt werden, wobei sphärische Partikel mit Durchmessern kleiner $4\text{ }\mu\text{m}$ erhalten werden.¹⁶⁹ Um den Durchmesser der Partikel zu vergrößern, wurden Anteile der Zuckerlösung durch eine Resorcin-Lösung ersetzt, wobei Partikel bis zu einer mittleren Größe von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ erhalten werden konnten.¹⁶⁹ Dafür wurden in dieser Arbeit $1,615\text{ g}$ (15 mmol) Resorcin und $2,702\text{ g}$ (15 mmol) Glucose in 60 ml VE-Wasser gelöst und in einen Autoklaven (Parr 4748, 125 ml) überführt. Eine schematische Darstellung des verwendeten Autoklaven ist in Abbildung 22 gezeigt. Dieser wurde 15 Stunden auf $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung in 100 ml VE-Wasser suspendiert und die Suspension durch ein Sieb (Maschenweite: $100\text{ }\mu\text{m}$) gegeben, um Agglomerate zu entfernen. Die restliche Reaktionsmischung wurde zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Das Produkt wurde fünfmal mit 50 ml VE-Wasser und fünfmal mit 50 ml Ethanol aufgeschlämmt und zentrifugiert. Die erhaltenen Kohlenstoffpartikel wurden bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet.

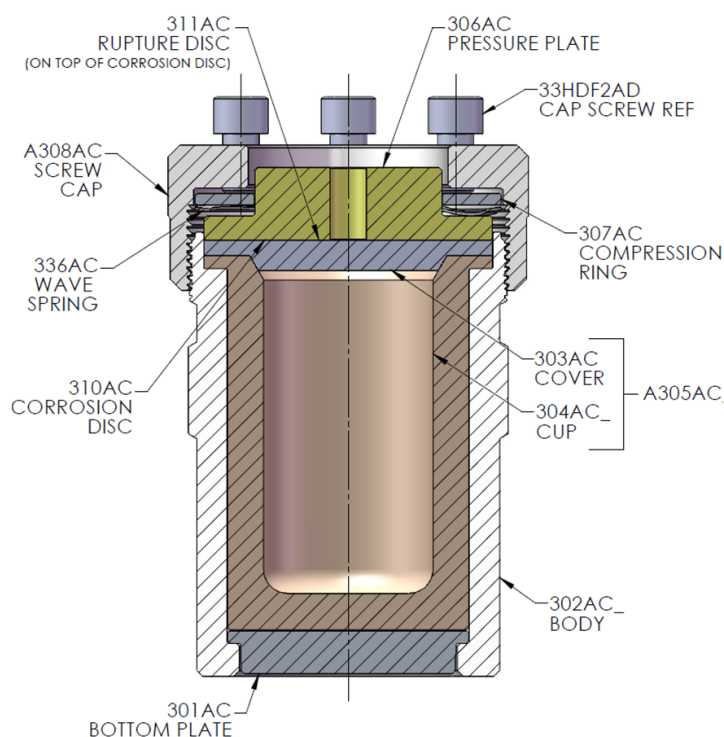


Tabelle 2: Autoklaventeile.

Abkürzung	Beschreibung
311AC	Berstscheibe
306AC	Druckplatte
33HDF2AD	Innensechskantschraube
307AC	Kompressionsring
336AC	Tellerfeder
A308AC	Schraubdeckel
310AC	Korrosionsscheibe
A305AC	Teflonegefäß mit Deckel
302AC	Autoklavenkörper
301AC	Bodenplatte

Abbildung 22: Schematische Darstellung der Autoklaven mit Tefloneinnengefäß (Parr 4748, mit freundlicher Genehmigung von Parr Instrument verwendet).¹⁷⁰

Eine mikroskopische Aufnahme der in dieser Arbeit synthetisierten Kohlenstoff-Partikel ist in Abbildung 23 gezeigt. Der mittlere Durchmesser betrug ca. $10\text{ }\mu\text{m}$.

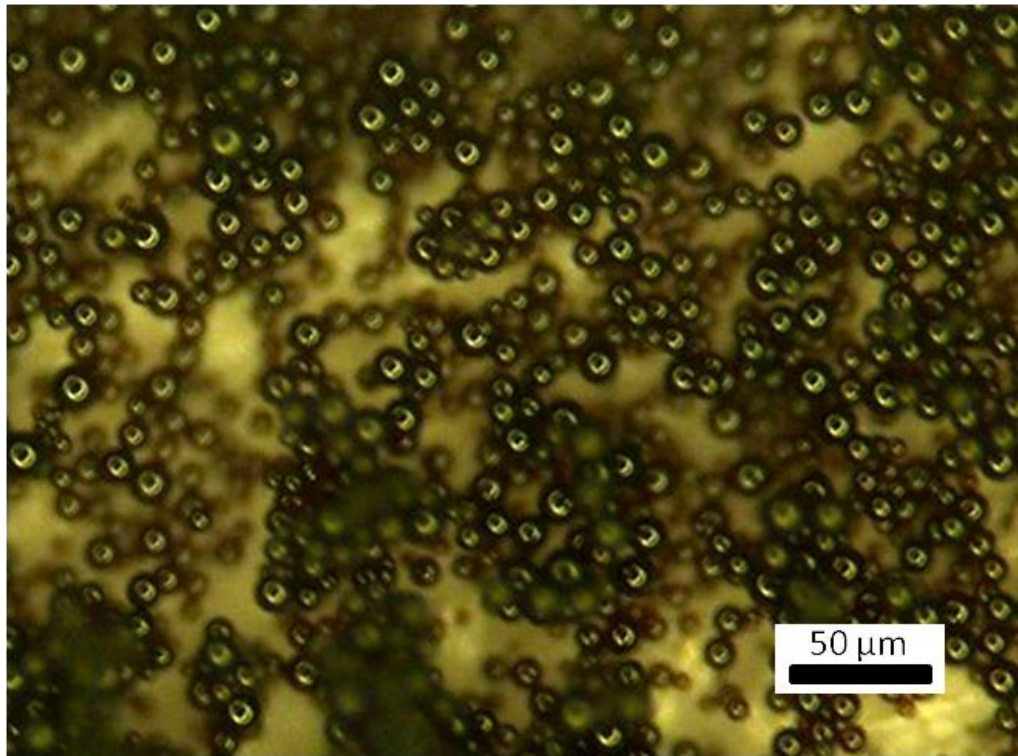


Abbildung 23: Aufnahme der Kohlenstoff-Templatpartikel unter dem Digitalmikroskop.

Bei den keramischen Templaten handelte es sich um SiO_2 -Mikrokugeln (*EPRUI-Si-30*, Firma *EPRUI Nanoparticles & Microspheres*) mit einem mittleren Durchmesser von $30\text{ }\mu\text{m}$, welche kommerziell erworben wurden. Diese Mikrokugeln weisen eine geringe Dispersität des Durchmessers auf, haben ein raues Erscheinungsbild der Oberfläche und sind sphärisch. Durch röntgenographische Untersuchungen konnte ermittelt werden, dass die Mikrokugeln amorph vorlagen (siehe Anhang). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Partikel sind in Abbildung 24 zu sehen. Die SiO_2 -Mikrokugeln eignen sich zur Synthese von Silicium enthaltenden Phosphorhohlkugeln. Nach geeigneter Beschichtung kann bei thermischer Behandlung durch den Kirkendall-Effekt eine Diffusion aus der Kugel in die Wand stattfinden. SiO_2 -Mikrokugeln müssen nicht speziell vorbehandelt werden, um geeignete Vorläufermaterialien darauf abzuschcheiden, was auf eine bereits vorhandene Oberflächenfunktionalität zurückzuführen ist. Die OH-Gruppen an der Oberfläche reagieren mit den Metallionen der Reaktionslösung.

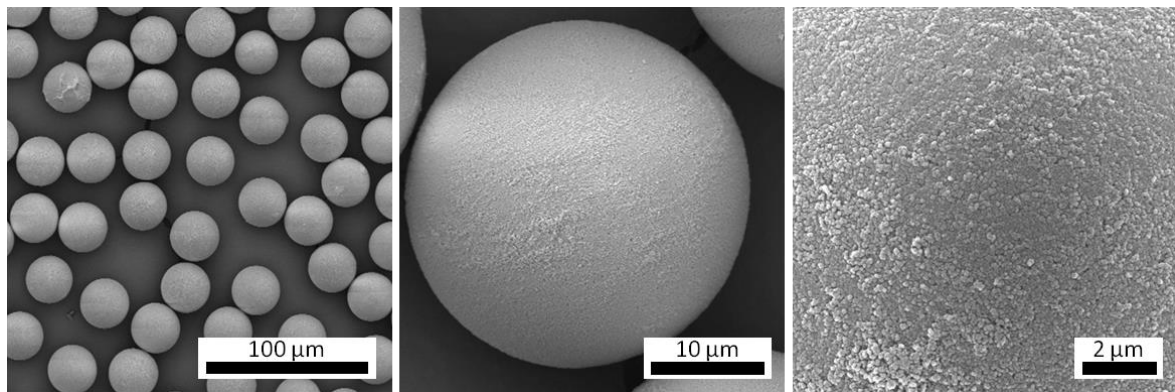


Abbildung 24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten SiO₂-Mikrokugeln mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

Als metallische Template kamen mikroskalige Aluminiumpartikel (*Rogal 0/150-01*, Firma *Schlenk Metallic Pigments*) zum Einsatz, deren Morphologie in Abbildung 25 zu sehen ist. Sie haben eine unregelmäßige Form und Oberfläche. Dennoch erschien es interessant, derartige Template zu beschichten, da vermutet wurde, dass mit ihnen Aluminium enthaltende Phosphorhohlpartikel synthetisiert werden könnten. Auf diesem Weg erschien es denkbar, zum Beispiel dotierte Granate, wie Y₃Al₅O₁₂:Pr, als Mikrohohlpartikel herzustellen.

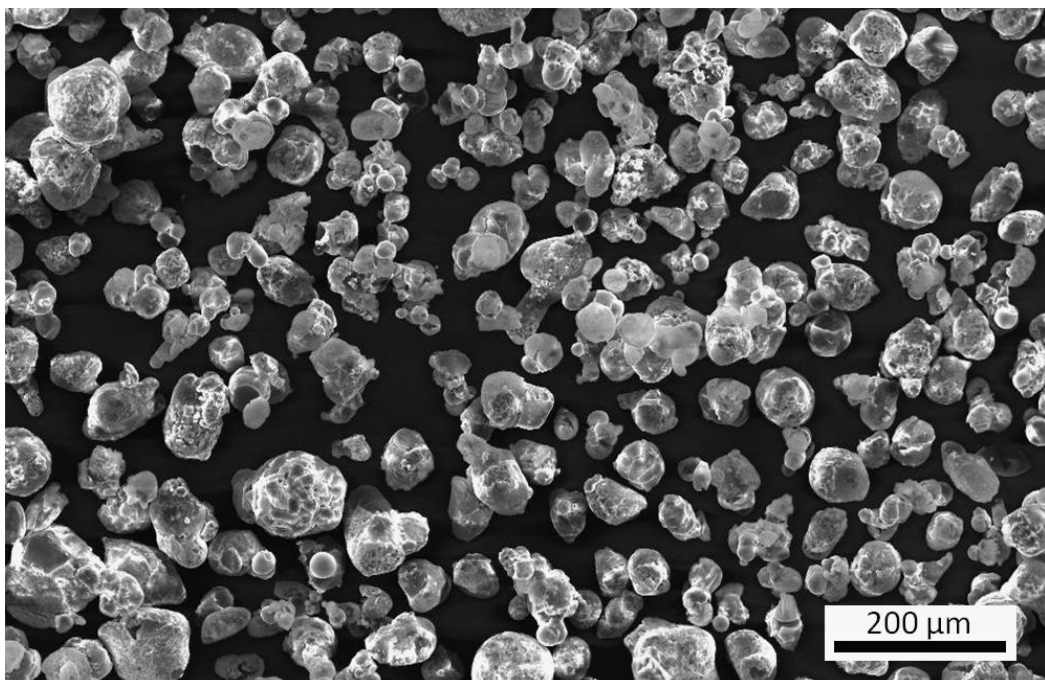


Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der verwendeten Aluminiumpartikel.

Außerdem wurden hohle, kommerziell erhältliche Kunststoffpartikel verwendet. Diese werden als *Expancel* (Firma *AkzoNobel*) bezeichnet. Es gibt verschiedene Typen von *Expancel*,

wobei sich Größenverteilung, Funktionalität, Beständigkeit und Herstellungsmethode unterscheiden. Das in dieser Arbeit verwendete Templat ist *Expancel 921 WE 40 d24*. Dabei handelt es sich um Polyacrylat-Mikrohohlkugeln. Um solch eine Morphologie zu erzeugen, werden Polyacrylatpartikel mit Gaseinschluss synthetisiert und anschließend mittels thermischer Expansion in die Form von Mikrohohlkugeln gebracht. Dabei entstehen Proben mit einer recht breiten Größenverteilung. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sind in Abbildung 26 gezeigt.

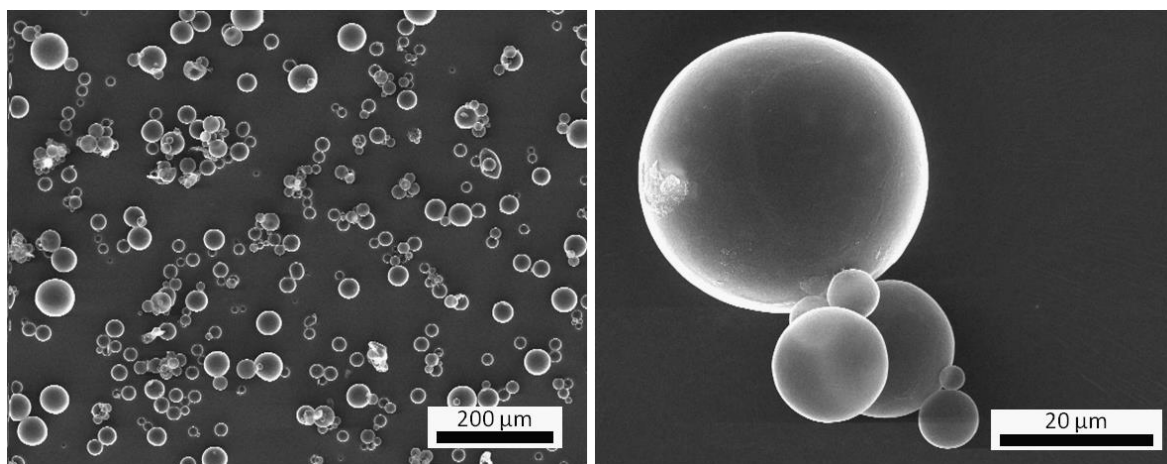


Abbildung 26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von *Expancel 921 WE 40 d24*.

Die Partikel weisen eine sehr geringe Dichte auf, was sie, neben ihrem mittleren Durchmesser, interessant für die Synthese von mikroskaligen anorganischen Hohlpartikeln macht. Aufgrund des geringen Anteils des polymeren, organischen Materials kann davon ausgegangen werden, dass bei der Zersetzung beschichteter Partikel während der thermischen Behandlung nur geringe Mengen gasförmiger Zersetzungsprodukte entstehen, was wiederum dazu führt, dass wenig Defekte in der anorganischen Beschichtung/Wand erzeugt werden.

Die Polyacrylat-Templates wurden vor der Beschichtung funktionalisiert. Hierzu wurden 2,5 g in 150 ml 5 molarer Natronlauge bei 70 °C eine Stunde gerührt, wobei zu beobachten war, dass sich die vorher weißen Partikel leicht orange färbten. Da die exakte Zusammensetzung von *Expancel* nicht bekannt ist, wird angenommen, dass durch die Behandlung mit Natronlauge eine Verseifung eines Teils der Polyacrylate an der Oberfläche der Partikel stattfindet, wodurch die Oberfläche negativ aufgeladen wird. Hierdurch wird die Affinität der in der Reaktionsmischung vorhandenen Metallionen zur Oberfläche der Partikel erhöht, weshalb dann Metallvorläuferverbindungen an der Oberfläche der *Expancel*-Partikel

abgeschieden werden konnten. Die Extraktion der Precursorpartikel mit anschließender thermischer Behandlung führte zur Bildung der gewünschten Metalloxid-Mikrohohlkugeln.

3.3 Herstellung von Yttriumoxid-Mikrohohlpartikeln

3.3.1 Synthese und Charakterisierung von mit Europium dotiertem Yttriumoxid

Zur Synthese von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ wurden Yttriumnitrat-Hexahydrat und Europiumnitrat-Hexahydrat in VE-Wasser gelöst und durch Umsetzung mit Harnstoff an der Oberfläche der vorbehandelten *Expancel*-Partikel (Kapitel 3.2) abgeschieden. JIA *et al.* zufolge kann es sich bei den Präzipitaten um $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ und $\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3$ handeln.¹⁴ Nachfolgend wird die Synthese für Produkte mit einer 8%-igen Dotierung durch Europium beschrieben. Für andere Dotierungsgrade befinden sich die Angaben in Tabelle 3.

Tabelle 3: Eingewogene Massen der Dotierungsreihe von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_x$ ($x = 1\text{-}12\%$).

Dotierungsgrad / %	m(Expancel) / g	m($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) / mg	m($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) / mg	m(Harnstoff) / g
1	2,5	379,2	4,5	3
2	2,5	375,3	8,9	3
3	2,5	371,5	13,4	3
4	2,5	367,7	17,8	3
5	2,5	363,9	22,3	3
6	2,5	360,0	26,8	3
7	2,5	356,2	31,2	3
8	2,5	352,4	35,7	3
9	2,5	348,5	40,1	3
10	2,5	344,7	44,6	3
11	2,5	340,9	49,1	3
12	2,5	337,0	53,5	3

2,5 g Expancel (Exp 921 We 40 d24) wurden in 150 ml 5 M Natronlauge suspendiert und eine Stunde bei 70 °C gerührt, bis sich die Suspension orange färbte. Daraufhin wurden die Templatpartikel mittels Vakuumfiltration von der Suspension getrennt und mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen. Die Partikel wurden mit 125 ml VE-Wasser in einen Dreihalskolben überführt und durch Rühren suspendiert. Die erhaltene Templatsuspension wurde auf 70 °C erwärmt und eine Lösung, bestehend aus 352,4 mg (0,92 mmol) $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 35,7 mg (0,08 mmol) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3 g (50 mmol) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ und 25 ml VE-Wasser, wurde mittels Tropftrichter langsam hinzugefügt. Währenddessen wurde die Reaktionsmischung auf 90 °C erwärmt und weitere drei Stunden gerührt. Daraufhin wurden die Suspension in einen Scheidetrichter überführt und die auftreibenden Partikel von der übrigen Reaktionsmischung getrennt. Die so erhaltenen Partikel wurden mit VE-Wasser aufgeschlämmt und erneut im Scheidetrichter separiert. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt. Die Precursor-Partikel wurden in einen

Büchnertrichter überführt. Anschließend wurde mit VE-Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Dabei war darauf zu achten, dass die Partikel in den ersten beiden Schritten nicht bis zur Trockene vakuumfiltriert werden durften, da sonst Agglomerate auftraten, die nicht deagglomert werden konnten. Durch Waschen mit Diethylether wurden die Precursor-Partikel getrocknet und als feines, leicht gelbliches Pulver erhalten. Dieses wurde in einen Korund-Tiegel überführt und im Laborkammerofen thermisch behandelt. Dafür wurde eine Heizrate von $4\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und eine Haltezeit von vier Stunden bei 450 °C und von vier Stunden bei 1000 °C gewählt. Bei den erhaltenen Produkten handelte es sich um weiße Pulver mit sehr geringer Dichte, welche bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 254\text{ nm}$) rot emittierten. Das Pulver wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Ein Diffraktogramm von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{8\%}$ ist in Abbildung 27 gezeigt.

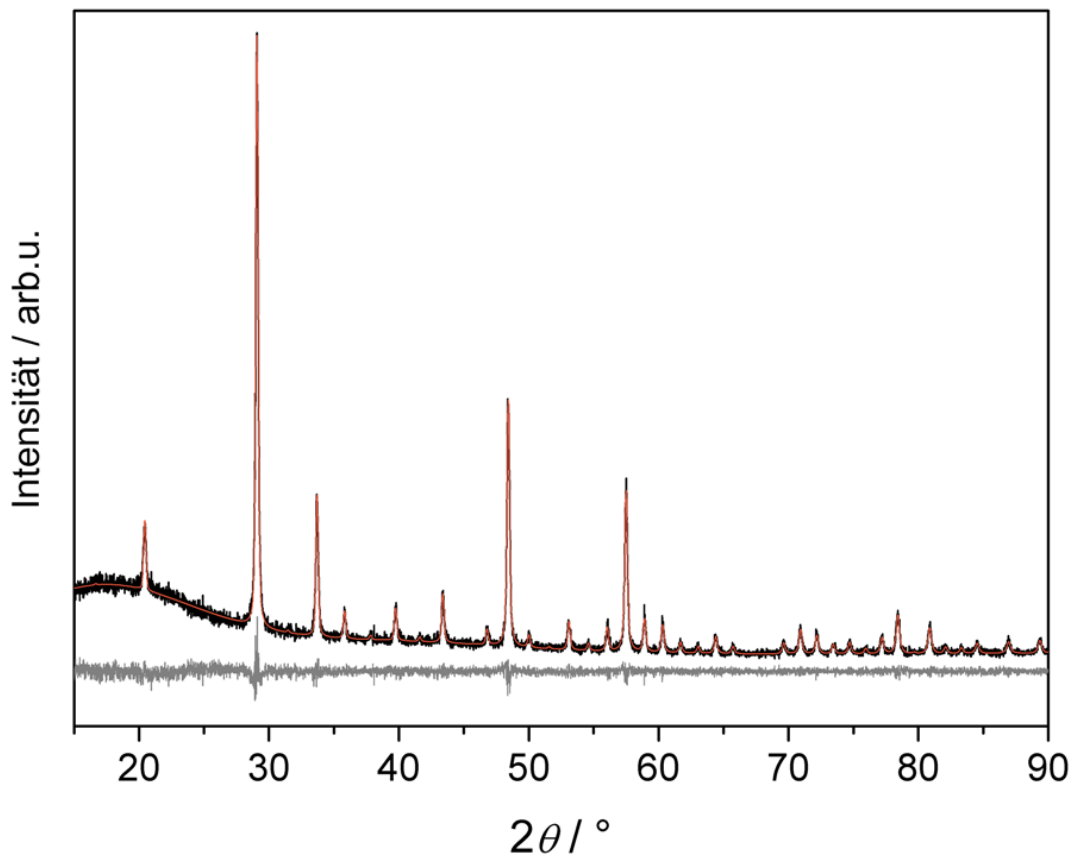


Abbildung 27: Darstellung des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{8\%}$ (schwarz) mit Auftragung des mittels Rietveld-Anpassung berechneten Diffraktogramms (orange), darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 4: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_{8\%}$.

Summenformel	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_{8\%}$	$\text{Y}_2\text{O}_3^{171}$
Raumgruppe	$1a\bar{3}$	$1a\bar{3}$
Gitterparameter / pm	$a = 1061,88(2)$	$a = 1059,7(4)$
Elementarzellvolumen / \AA^3	1197,37(7)	1190,01
Nullpunktverschiebung / 2θ	-0,0244(9)	
Ordnung der Untergrundfunktion	12	
Anzahl verfeinerter Parameter	19	
R_p	5,77	
R_{wp}	7,41	
R_{exp}	7,21	
GOF	1,03	

Das gemessene Diffraktogramm konnte mittels Rietveld-Anpassung vollständig durch ein basierend auf der literaturbekannten Struktur¹⁷¹ berechnetes Diffraktogramm beschrieben werden; die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Somit kann eine erfolgreiche Synthese von kristallinem $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ bestätigt werden. Eine leichte Verschiebung der gemessenen Reflexe zu kleineren 2θ -Werten, verglichen mit den Reflexlagen von reinem Y_2O_3 , konnte beobachtet werden, was einen erfolgreichen Einbau von Eu^{3+} belegt. Der verfeinerte Gitterparameter beträgt $a = 1061,88(2)$ pm (Y_2O_3 : $a = 1059,7(4)$ pm¹⁷¹).

3.3.2 Elektronenmikroskopie an $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Partikeln

In Abbildung 28 ist eine repräsentative Rasterelektronenmikroskopieaufnahme von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln dargestellt. Diese ist bei geringer Vergrößerung aufgenommen, um eine gute Übersicht zu erhalten.

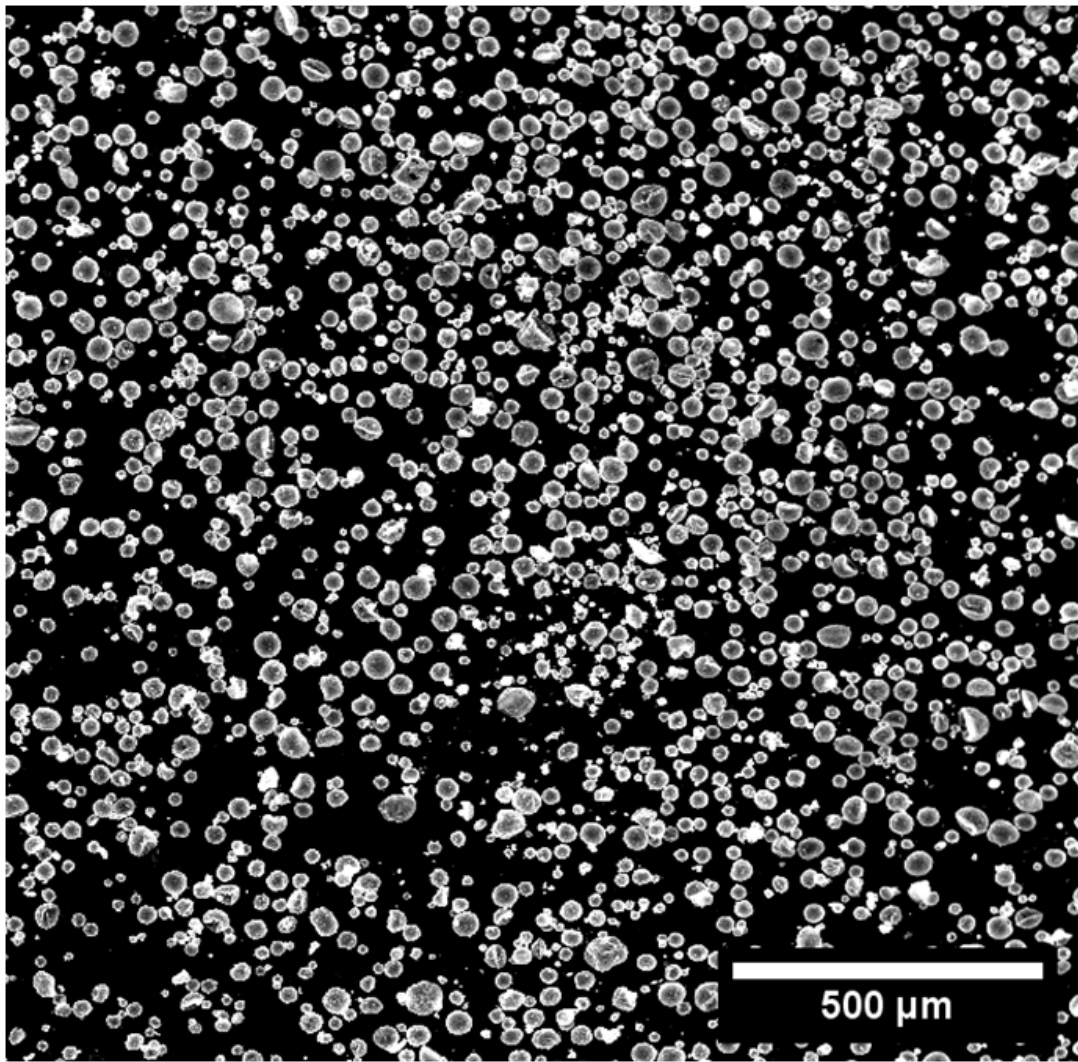


Abbildung 28: Übersichtsaufnahme von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln (HREM).

Es ist zu erkennen, dass sphärische $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikropartikel synthetisiert werden konnten. Die Partikel weisen eine breite Größenverteilung auf. Diese entspricht der des Expancel-Templats. Um dies zu bestätigen, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt und die Durchmesser der $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Partikel sowie der Templat-Partikel bestimmt. Dafür wurden 209 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Partikel und 110 Templat-Partikel ausgemessen. Die Größenverteilungen sind in Abbildung 29 aufgetragen. Es konnte ein mittlerer Durchmesser von $25 \pm 14 \mu\text{m}$ für die $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Partikel und von $24 \pm 15 \mu\text{m}$ für das Expancel-Templat ermittelt werden.

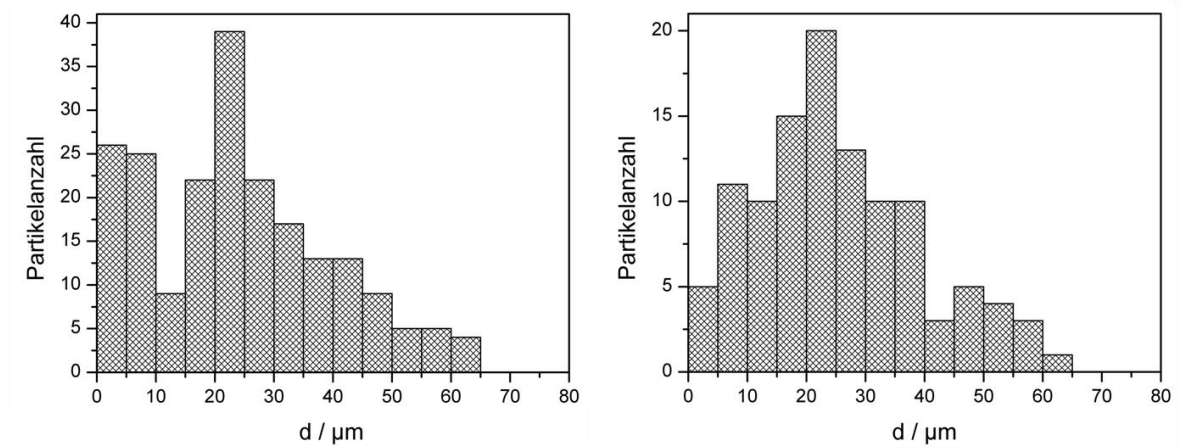


Abbildung 29: Größenverteilung des Expancel-Templats (links) und der $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikropartikel (rechts).⁴¹

Um zu verifizieren, dass es sich bei diesen Partikeln tatsächlich um Hohlpartikel handelte, wurden HREM-Aufnahmen bei höherer Vergrößerung angefertigt, wie in Abbildung 30 gezeigt. Auf der linken Aufnahme weist ein beschädigter Partikel auf das Vorliegen von Mikrohohlkugeln hin. Die rechte Aufnahme zeigt eine intakte Kugel. Der Durchmesser ist größer als 10 μm .

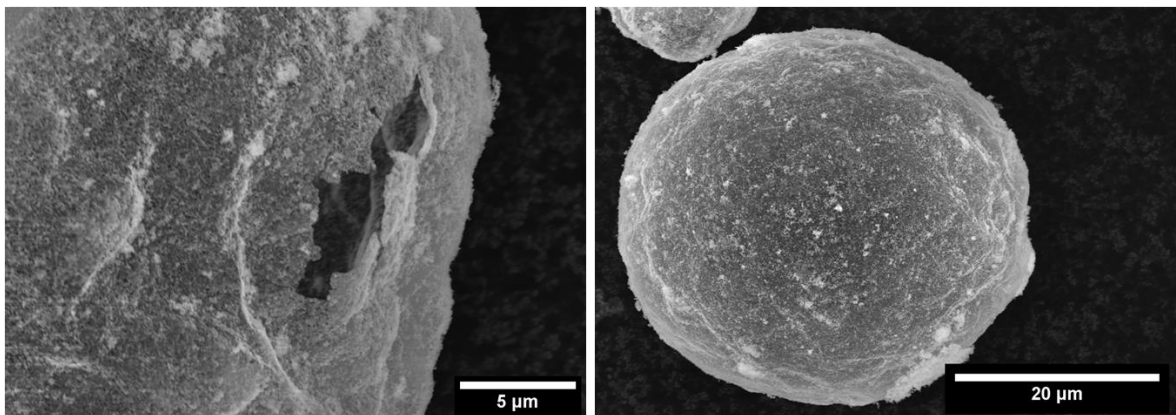


Abbildung 30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln.

Um die Struktur und Wandstärke der hergestellten Partikel genauer zu untersuchen, wurden Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Anhand der TEM-Bilder (Abbildung 31, links) ist zu sehen, dass die $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln eine Wandstärke von weniger als 200 μm aufweisen und teilweise Meso- (2-50 nm) bzw. Makroporen (>50 nm) vorliegen.

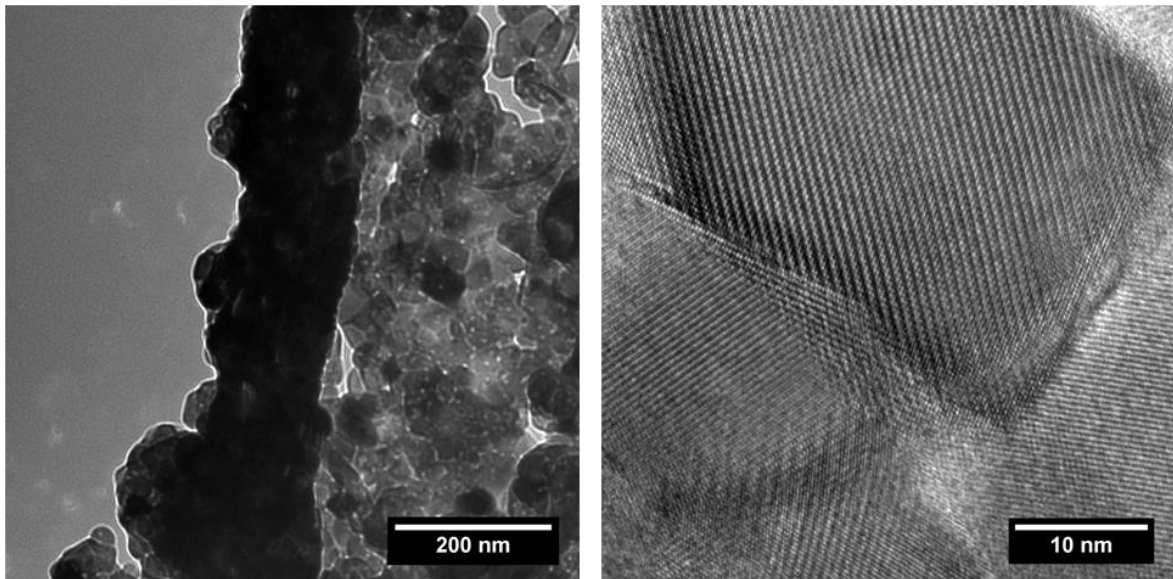


Abbildung 31: TEM-Aufnahmen von Bruchstücken von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln, links: Ausschnitt einer aufrecht stehenden Wand, rechts: hochauflösende Aufnahme zur Verdeutlichung der Kristallinität.⁴¹

Außerdem konnte durch die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (Abbildung 31, rechts) die hohe Kristallinität der Wände verifiziert werden. Die Partikel bestehen aus miteinander verwachsenen Nanokristalliten.

3.3.3 Dotierung von Yttriumoxid mit Europium

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln wurden mit unterschiedlichen Europium-Dotierungsgraden (1-12%) hergestellt und charakterisiert. Abbildung 32 zeigt die gemessenen und berechneten Röntgenpulverdiffraktogramme (Rietveld-Methode) und die Zunahme des Gitterparameters a mit zunehmendem Eu-Gehalt. Die Verschiebung des (440)-Reflexes zeigt beispielhaft die Vergrößerung der Elementarzelle.

Alle dotierten Proben wiesen eine kristalline Struktur auf, die sehr gut mit dem Literaturmodell¹⁷¹ übereinstimmte, wie die angefertigten Rietveld-Anpassungen zeigten. Ein Einbau von bis zu 12% Europium gelang, was an der Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Werten, also der Vergrößerung des Gitterparameters a (vgl. Y_2O_3 : $a = 1059,7(4) \text{ pm}^{171}$), mit steigendem Europiumgehalt sichtbar wird. Dies konnte zusätzlich durch energiedispersive Röntgenspektroskopieuntersuchungen (EDX) bestätigt werden. Die so bestimmten gemittelten Europiumkonzentrationen und Gitterparameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

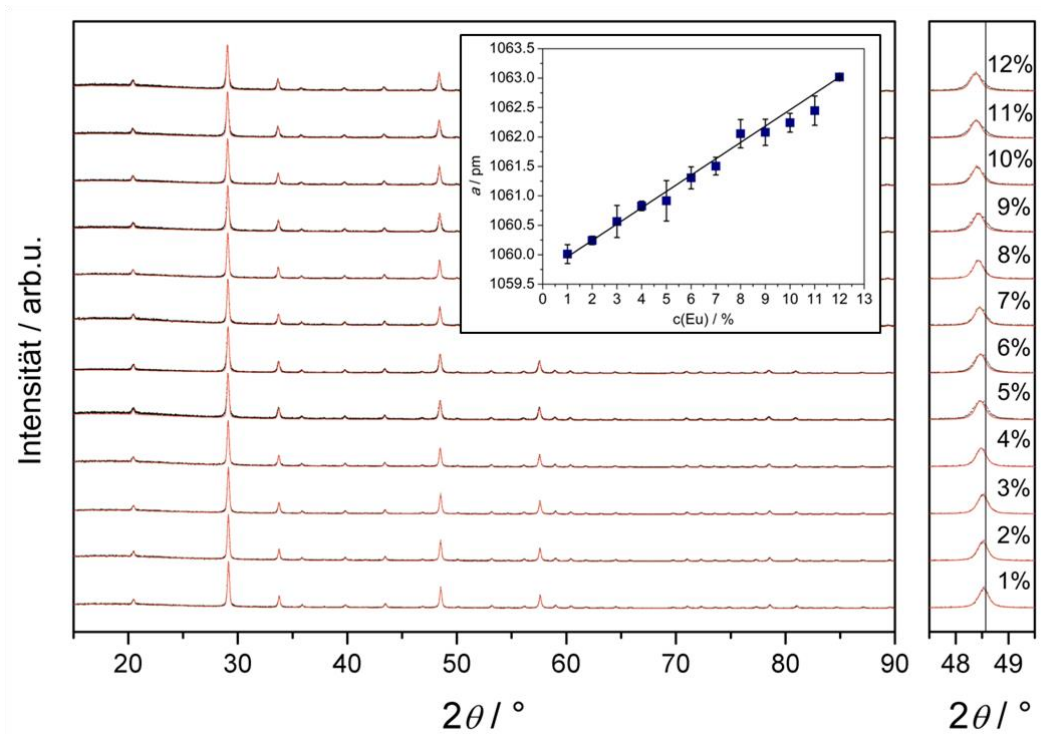


Abbildung 32: Links: Röntgenpulverdiffraktogramme für Proben der $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Dotierungsreihe (gemessen: schwarz, berechnet: orange). Einschub: Abhängigkeit des Gitterparameters a von der Europiumkonzentration. Rechts: Ausschnitt des (440)-Reflexes zur Verdeutlichung der Zunahme des Elementarzellenvolumens.⁴¹

Tabelle 5: Mittels EDX bestimmter Europiumgehalt sowie berechneter Gitterparameter a von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_x$ ($x = 1\text{-}12\%$).

$c_{\text{theo}}(\text{Eu}) /$ %	$c_{\text{EDX}}(\text{Eu}) /$ %	Standardabweichung / %	Gitterparameter $a /$ pm
1	1,21	0,17	1060,01(1)
2	2,04	0,13	1060,24(4)
3	3,08	0,24	1060,56(5)
4	3,97	0,18	1060,82(1)
5	4,63	0,04	1060,91(2)
6	5,17	0,09	1061,30(2)
7	6,81	0,18	1061,50(4)
8	7,93	0,07	1061,88(2)
9	8,79	0,22	1062,08(1)
10	9,55	0,27	1062,24(3)
11	10,65	0,30	1062,44(2)
12	11,61	0,29	1063,01(3)

3.3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie an $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$

Die thermische Analyse der $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlpartikel wurde mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC), wie in Kapitel 2.2.4.2 beschrieben, durchgeführt. Die geringe Dichte der Proben erwies sich als Problem bei der Ermittlung verlässlicher Werte. Daher wurden Untersuchungen sowohl an intakten Hohlpartikeln als auch an kompaktierten Proben durchgeführt. Die ermittelten Wärmekapazitäten in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 33 gezeigt.

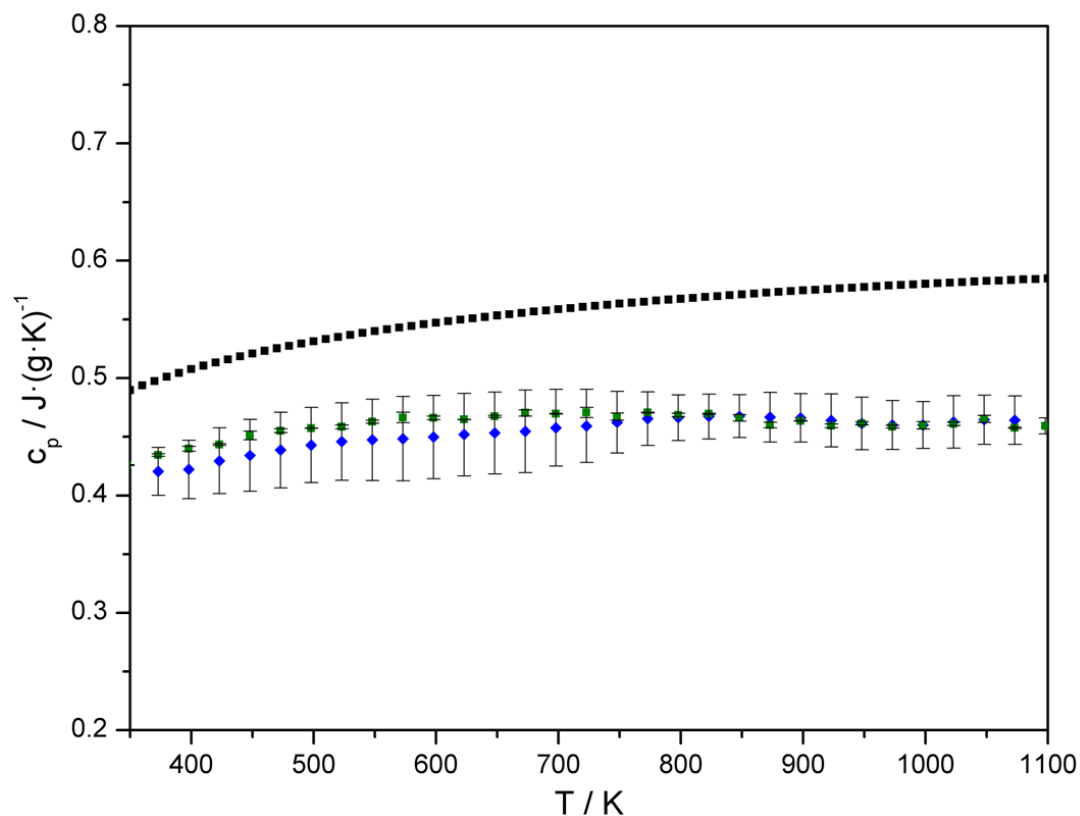


Abbildung 33: DSC-Messungen an Y_2O_3 dotiert mit 8% Europium (blau: Mikrohohlkugeln, grün: kompaktierte Mikrohohlkugeln, schwarz: berechnete Werte).⁴¹

Tabelle 6: Vergleich der c_p -Werte von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_{8\%}$ bei 423 K.

Quelle	Synthese	Kompaktierung	SWAMY <i>et al.</i> ¹⁷²	<i>Thermo-Calc</i> ¹⁷³
$c_p / \text{J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$	0,43(3)	0,44(0)	0,45	0,51

Es konnte festgestellt werden, dass die gemessenen Wärmekapazitäten der intakten und kompaktierten Proben gut übereinstimmen. Zusätzlich wurden c_p -Werte von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_{8\%}$ mit Hilfe der Software *Thermo-Calc* berechnet. Dafür wurde die SGTE-Datenbank¹⁷³ (Scientific Group Thermodata Europe) verwendet. Die Berechnung der c_p -Werte wurden mit Hilfe von Frau Dr. M. Lepple (Arbeitskreis Albert, TU Darmstadt) durchgeführt. Ein Vergleich der

c_p -Werte bei 423 K mit dem Literaturwert¹⁷² ist in Tabelle 6 aufgeführt. Die c_p -Werte stimmen relativ gut überein. Geringe Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten können möglicherweise auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden.

3.3.5 Brunauer-Emmett-Teller-Untersuchung der Y_2O_3 :Eu-Mikrohohlkugeln

Neben der Struktur und der Dotierbarkeit der synthetisierten Y_2O_3 :Eu-Mikrohohlkugeln war es von Interesse, genauere Kenntnisse über die Oberfläche bzw. die Wände der Hohlpartikel zu erlangen. Daher wurden BET-Untersuchungen durchgeführt, wobei Oberflächen von ca. $11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für verschiedene Proben von Y_2O_3 :Eu_{8%}-Mikrohohlkugeln ermittelt wurden. Vergleichende BET-Messungen an Volumenmaterial derselben Zusammensetzung ergaben eine Oberfläche von $3\text{-}4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. In der Literatur wird für Y_2O_3 -Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm eine Oberfläche von ca. $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ angegeben.¹⁷⁴ Da die in dieser Arbeit hergestellten Y_2O_3 :Eu-Mikrohohlkugeln aus Nanopartikeln gleicher Größenordnung aufgebaut sind, ist es plausibel, dass eine vergleichbare Oberfläche ermittelt wurde. Geringe Abweichungen können mit der unterschiedlichen Morphologie begründet und auf Messungenauigkeit der BET-Analysen zurückgeführt werden. Letztere sind bei Proben der vorliegenden Morphologie nicht zu vernachlässigen, was auf die geringe Dichte der Hohlpartikel zurückzuführen ist.

3.3.6 Laserspektroskopie an Y_2O_3 :Eu-Mikrohohlpartikeln

Um herauszufinden, welche Dotierungsgrade sich für die geplanten Thermometriemessungen eigneten, wurden Emissionsspektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Dabei ergab sich eine maximale Emission für Proben mit einem Dotierungsgrad von 8% Europium. Dies konnte durch weitere Versuchsreihen verifiziert werden, weshalb in der Folge ausschließlich Y_2O_3 :Eu-Proben mit 8%-iger Dotierung verwendet wurden.

Für die Kalibrierung der Thermometriemessungen, also Messungen des Emissionsspektrums in Abhängigkeit von der Temperatur, wurde die Y_2O_3 :Eu-Probe in einen flachen Probenhalter mit Lochbohrung überführt, welcher in einem Ofen befestigt wurde. Dieser wurde anschließend aufgeheizt. Bei verschiedenen Temperaturen wurden Isothermen aufgezeichnet. Nach einstündiger Haltezeit wurden die Emissionsspektren aufgenommen, bevor der nächste Temperatur-Messpunkt angesteuert wurde. Aufgrund des eingesetzten Filtersystems konnte ein Verhältnis der Intensitäten zwischen zwei Wellenlängenbereichen

(575-595 nm, 605-615 nm) temperaturabhängig ermittelt werden. Die aufgezeichneten Spektren sowie das verwendete Filtersystem sind in Abbildung 34 dargestellt.

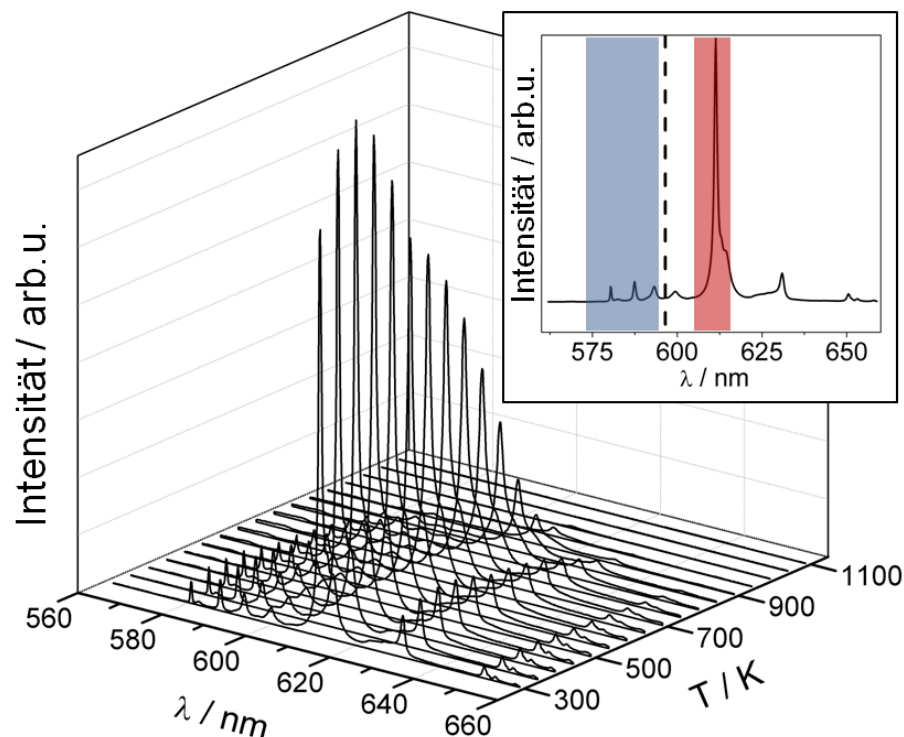


Abbildung 34: Temperaturabhängige Messungen der Emissionsspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Mikrohohlkugeln mit 8% Dotierungsgrad (Anregungswellenlänge: 266 nm). Die Wellenlängenbereiche der verwendeten Filtersysteme sind im Einschub in blau bzw. rot dargestellt.⁴¹

Anhand dieser Messungen konnte festgestellt werden, dass $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ -Mikrohohlpartikel grundsätzlich für die Phosphorthermometrie geeignet sind. Daher erschien es sinnvoll, dieses Material in einem neu entwickelten Prüfstand (siehe Kapitel 2.2.3.3) einzusetzen und thermometrische Messungen mittels Einzelpartikelspektroskopie in unbekannter Umgebung durchzuführen. Dafür wurden temperaturabhängige Emissionsspektren mit den im Einschub in Abbildung 34 gezeigten Filtern im Prüfstand mit Thermoelementen durchgeführt. Eine Fotografie der im Prüfstand aerolisierten, angeregten $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{8\%}$ -Mikrohohlpartikel ist in Abbildung 35 gezeigt.

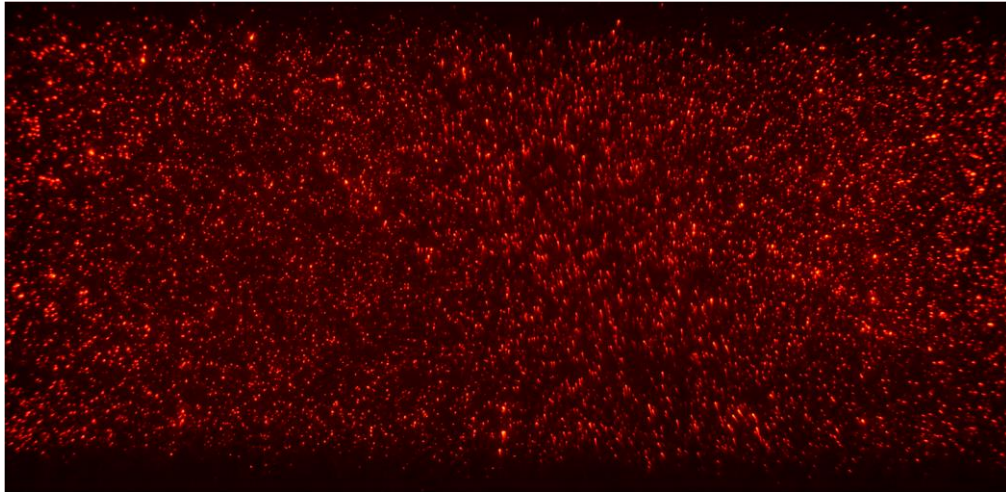


Abbildung 35: Fotografie von im Prüfstand aerolisierten, angeregten $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{8\%}$ -Mikrohohlpartikeln.

Es konnte gezeigt werden, dass ein großes Intensitätsverhältnis mit exponentiellem Verlauf und ausreichend hoher Sensitivität vorlag, wodurch eine gute Temperaturmessung möglich wurde. In Abbildung 36 ist die relativ große Änderung dieses Verhältnisses in Abhängigkeit von der mittels Thermoelement gemessenen Temperatur aufgetragen. Somit konnte gezeigt werden, dass die Gasphasenthermometrie mit Phosphorpartikeln in Form von Mikrohohlkugeln funktioniert und eine relativ hohe Sensitivität aufweist. Die Sensitivität gibt die Änderung des Intensitätsverhältnisses mit der Temperatur wieder und wird aus der ersten Ableitung der angepassten Funktion berechnet.

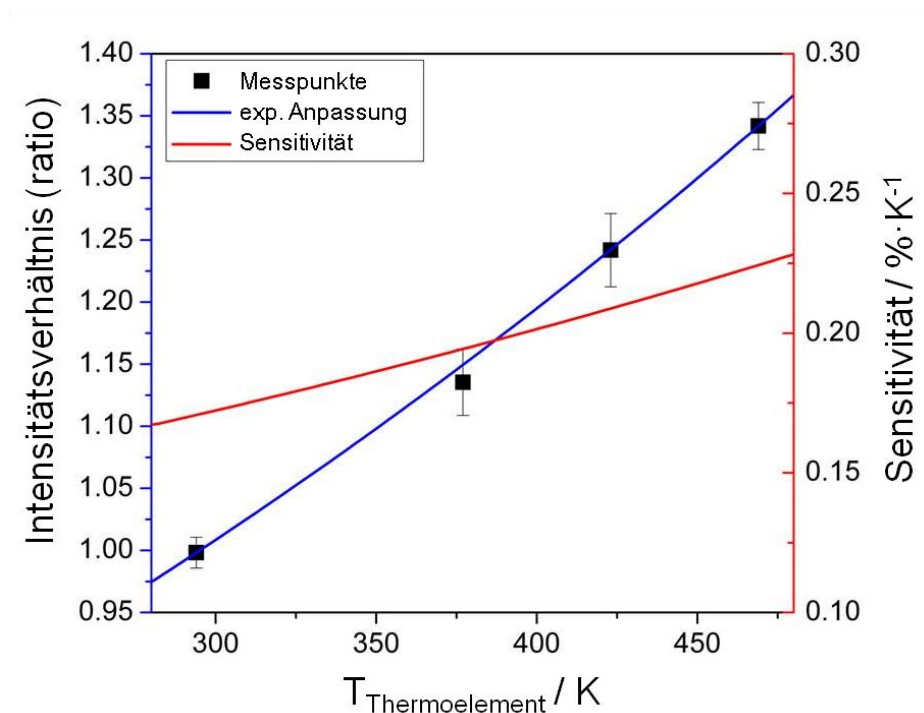


Abbildung 36: Intensitätsverhältnis im Prüfstand in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur sowie die daraus bestimmte Sensitivität.⁴¹

3.3.7 Beeinflussung der Mikrostrukturierung von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln

In Kapitel 3.3.1 wird die Synthese von Yttriumoxid-basierten Hohlpartikeln beschrieben. Es konnten dünnwandige, poröse Mikrohohlpartikel hergestellt werden. Werden bei der Synthese das Verhältnis von eingesetztem Precursor und Templat oder die Parameter der thermischen Behandlung variiert, so können Hohlpartikel mit veränderter Mikrostrukturierung erhalten werden.

Zur Beeinflussung der Mikrostrukturierung von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln wurden die in Tabelle 7 aufgeführten Variationen durchgeführt. Die nicht aufgeführten Syntheseparameter blieben gegenüber der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen unverändert.

Tabelle 7: Variation der Syntheseparameter zur Mikrostrukturierung von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_{8\%}$.

m(Expancel) / g	n($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) / mmol	n($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) / mmol	Heizrate / $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	Isotherme / $^{\circ}\text{C}$
2,5	0,92	0,08	1	1000
2,5	0,92	0,08	4	1000
2,5	0,92	0,08	10	1000
2,5	0,92	0,08	4	1100
2,5	0,92	0,08	4	1200
2,5	2,76	0,24	4	1000
2,5	4,6	0,4	4	1000
2,5	4,6	0,4	4	1200

Die erhaltenen Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Es handelte sich in allen Fällen um phasenreines $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind im Anhang dargestellt.

Ausgewählte Proben, die unter Variation einiger Syntheseparameter hergestellt wurden, wurden mittels HREM und TEM untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass eine Variation der Heizrate keinen Einfluss auf die Struktur der erhaltenen Hohlpartikel hatte. Die zugehörigen elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind in Abbildung 37, 38 und 39 gezeigt.

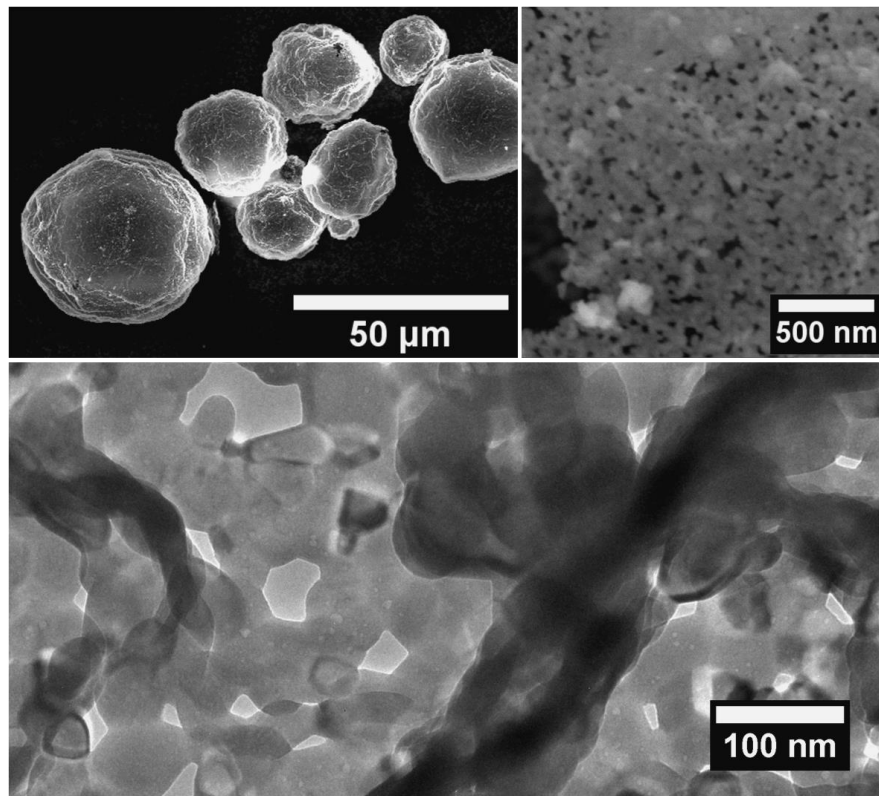


Abbildung 37: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (oben: HREM, unten: TEM) von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlpartikeln synthetisiert mit einer Heizrate von $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

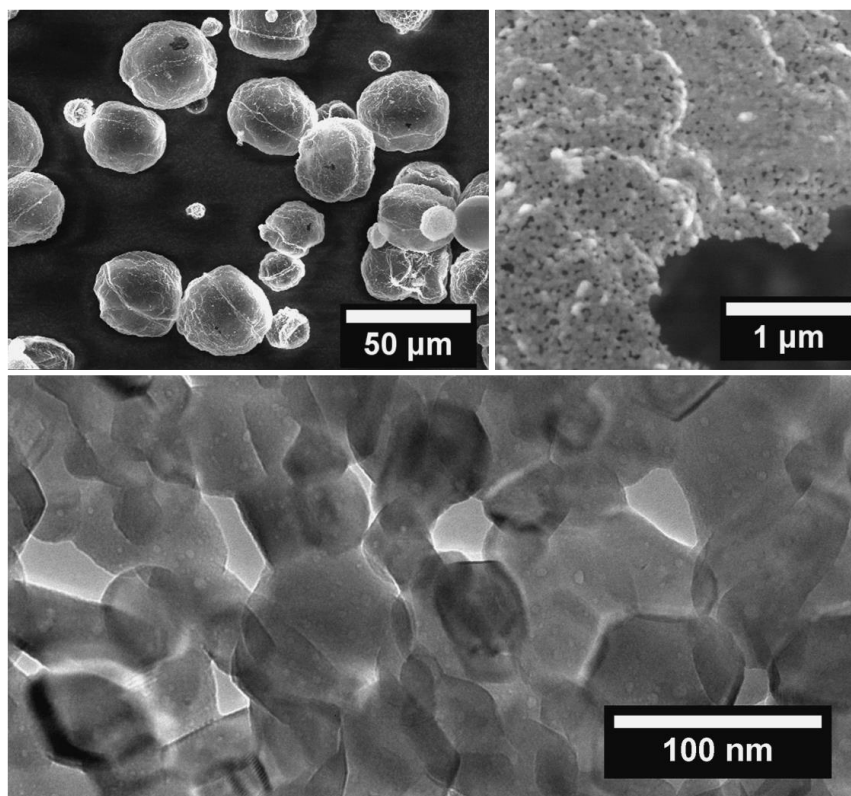


Abbildung 38: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (oben: HREM, unten: TEM) von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlpartikeln synthetisiert mit einer Heizrate von $4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

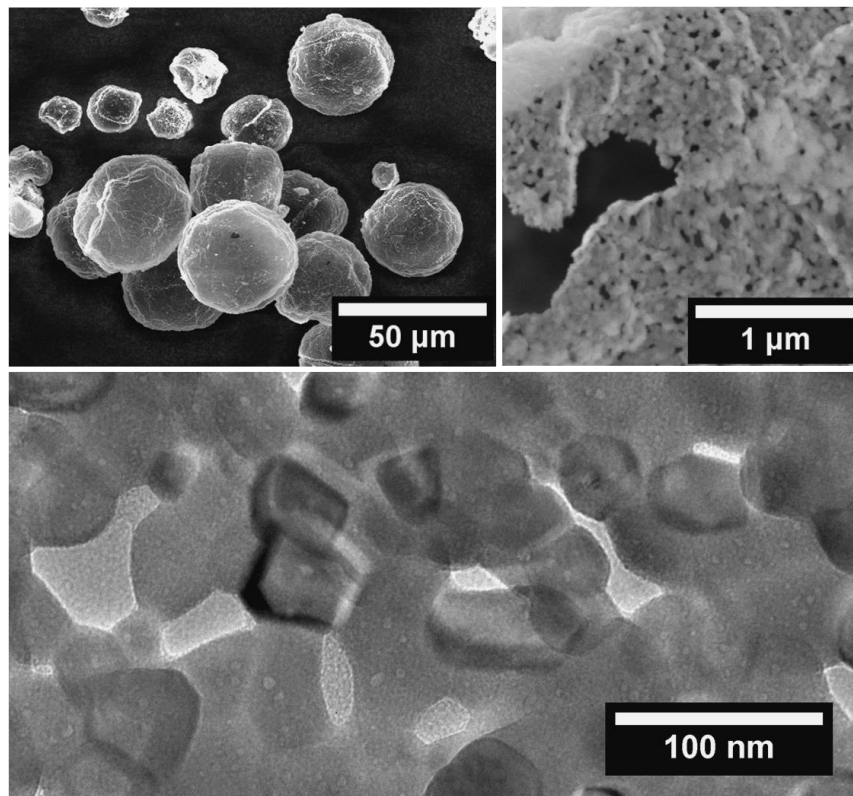


Abbildung 39: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (oben: HREM, unten: TEM) von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlpartikeln synthetisiert mit einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Hingegen zeigte sich, dass die Kalzinierungstemperatur einen deutlichen Einfluss auf die Morphologie und Kristallinität hat. Wurden Temperaturen von 1100°C (Abbildung 40) bzw. 1200°C (Abbildung 41) eingestellt, so veränderte sich die Oberflächenstruktur der Produkte. Mit steigender Temperatur konnten, wie zu erwarten war, größere Kristallite verzeichnet werden, was gleichzeitig in größeren Poren resultierte.

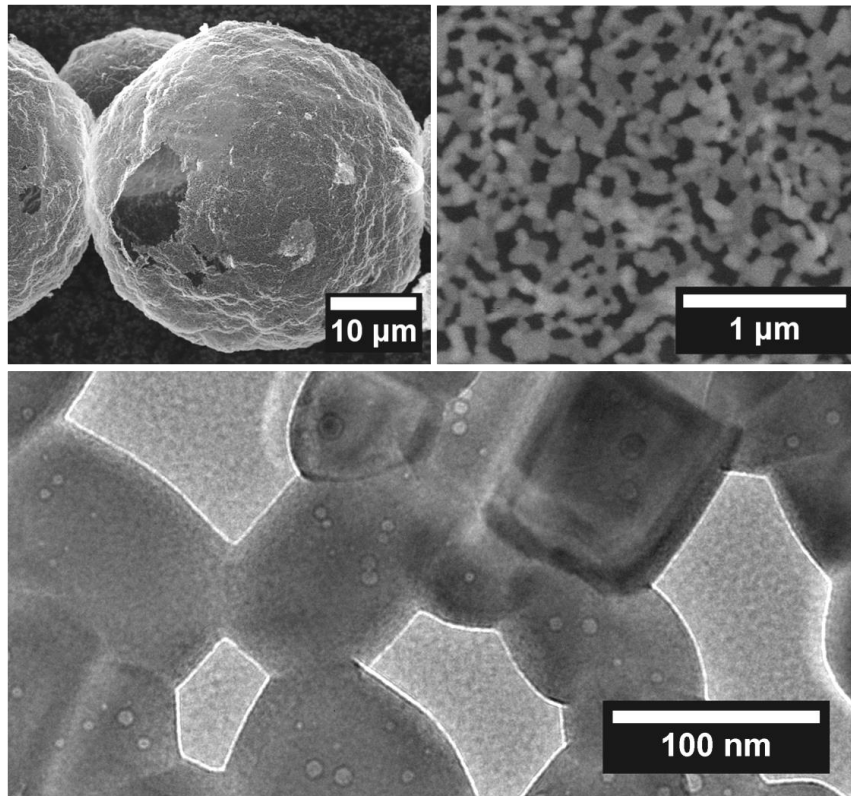


Abbildung 40: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (oben: HREM, unten: TEM) von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlpartikeln synthetisiert bei 1100 °C.

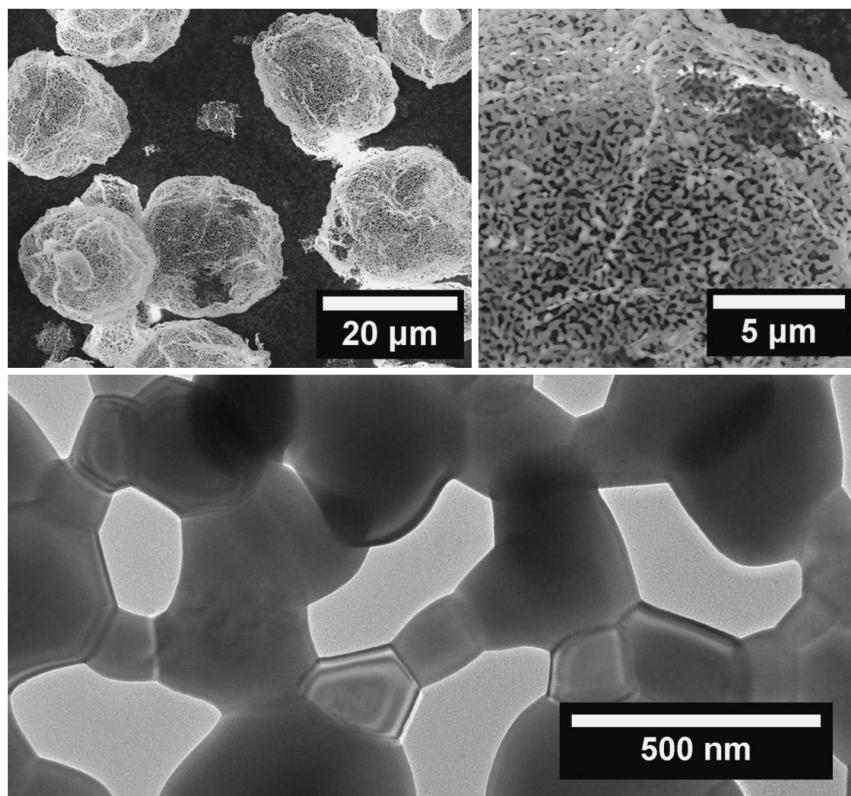


Abbildung 41: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (oben: HREM, unten: TEM) von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlpartikeln synthetisiert bei 1200 °C.

Wurde das Verhältnis zwischen Templat und Metallprecursor verändert, so konnten Änderungen die Wandstärke betreffend festgestellt werden. Wurde die dreifache bzw. fünffache Stoffmenge an Precursormaterial eingesetzt, also ein Templat-Precursor-Verhältnis von $0,83 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1}$ bzw. $0,5 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1}$ (statt wie zuvor $2,5 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1}$) verwendet, so konnte eine Zunahme der Wandstärke beobachtet werden. Insbesondere bei Verwendung der fünffachen Stoffmenge (Abbildung 42) konnte festgestellt werden, dass nahezu geschlossene Mikrohohlkugeln entstanden. Geschlossen bedeutet in diesem Fall, dass nahezu keine Poren in der Partikelwand mittels HREM oder TEM mehr zu erkennen waren. Es gilt jedoch zu erwähnen, dass mit steigender Precursorkonzentration die Bildung von Fragmenten bzw. freien Agglomeraten zunahm.

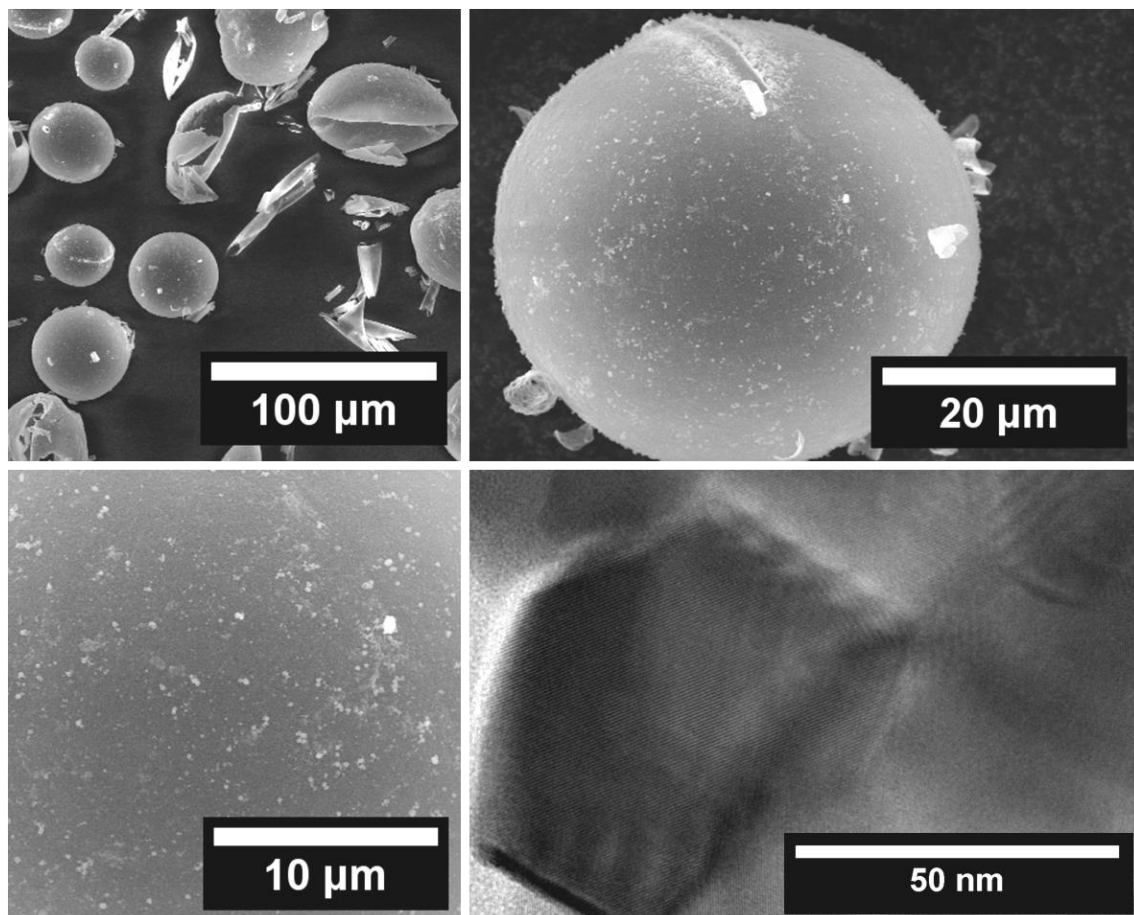


Abbildung 42: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (oben: HREM, unten links: HREM, unten rechts: TEM) von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlpartikeln, synthetisiert mit fünffacher Precursorkonzentration bei 1000°C .

3.3.8 Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Syntheseweg zur Herstellung von hohlen $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Partikeln entwickelt. Dabei ist unter anderem von besonderer Bedeutung, dass die Partikel in Form von relativ großen Mikrohohlkugeln mit einem mittleren Durchmesser von $25 \pm 14 \mu\text{m}$ erhalten wurden. Sie besitzen strukturierte Oberflächen mit Mesoporen und weisen eine ca. dreifach höhere Oberfläche im Vergleich zum Volumenmaterial auf. Eine Dotierung bis zu einem 12%-igen Europiumgehalt war möglich. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ stellt ein gutes Modellsystem zur Durchführung der Phosphorthermometrie mit Mikrohohlkugeln dar. Die kontaktlose Temperaturmessung konnte sowohl im Ofen als auch in einem extra entwickelten Prüfstand verwirklicht werden, was die generelle Machbarkeit bestätigte und gute Ergebnisse, vergleichbar mit Messungen an Volumenmaterial, lieferte.^{175,176} Es handelt sich um das erstmalige Einsetzen von Leuchtstoffpartikeln derartiger Morphologie in der Thermometrie. Wegen des prognostizierten guten thermischen sowie fluidischen Folgevermögens von Mikrohohlkugeln sind Vorteile insbesondere für die Kombination von Phosphorthermometrie und PIV zu erwarten.⁴¹

Zudem konnte die Variation der Syntheseparameter zur Mikrostrukturierung von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ interessante Erkenntnisse liefern. Hierdurch wurde gezeigt, dass eine gezielte Steuerung bestimmter morphologischer Parameter verwirklicht werden kann. So konnten Porengröße, Porosität, Wandstärke und Kristallitgröße durch Änderungen der Syntheseparameter variiert werden. Demzufolge könnten die Mikrohohlpartikel auf die jeweils gewünschten Anwendungen maßgeschneidert werden.

3.3.9 Synthese und Charakterisierung von mit Terbium dotiertem Yttriumoxid

Die Synthese von mit Terbium dotiertem Yttriumoxid, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$, wurde in Anlehnung an die in Kapitel 3.3.1 beschriebene Synthese von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ durchgeführt. Nachfolgend wird die Synthese für Produkte mit einer 4%-igen Dotierung durch Terbium beschrieben. Für andere Dotierungsgrade befinden sich die Angaben in Tabelle 8.

Tabelle 8: Eingewogene Massen der Dotierungsreihe von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}_x$ ($x = 3\text{-}10\%$).

Dotierungsgrad / %	m(Expancel) / g	m($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) / mg	m($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) / mg	m(Harnstoff) / g
3	2,5	371,5	13,6	3
4	2,5	367,7	18,1	3
5	2,5	363,9	22,7	3
6	2,5	360,0	27,2	3
7	2,5	356,2	31,7	3
8	2,5	352,4	36,2	3
9	2,5	348,5	40,8	3
10	2,5	344,7	45,3	3

2,5 g Expancel-Templat wurden in 150 ml 5 M Natronlauge eine Stunde bei 70°C gerührt, neutral gewaschen und anschließend ausgehend von den Nitraten der Metalle mit Hilfe von Harnstoff beschichtet. Dafür wurden die vorbehandelten Templatpartikel in 125 ml VE-Wasser suspendiert und auf 70 °C erwärmt. Eine Lösung, bestehend aus 367,7 mg (0,96 mmol) $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 18,1 mg (0,04 mmol) $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3 g (50 mmol) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ und 25 ml VE-Wasser, wurde mittels Tropftrichter langsam hinzugefügt. Währenddessen wurde die Reaktionsmischung auf 90 °C erwärmt und weitere drei Stunden gerührt. Daraufhin wurden die Suspension in einen Scheidetrichter überführt und die auftreibenden Partikel von der übrigen Reaktionsmischung getrennt. Die so erhaltenen Partikel wurden mit VE-Wasser aufgeschlämmt und erneut im Scheidetrichter separiert. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt. Die Precursor-Partikel wurden in einen Büchnertrichter überführt. Anschließend wurde mit VE-Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Dabei war darauf zu achten, dass die Partikel in den ersten beiden Schritten nicht bis zur Trockene vakuumfiltriert werden durften, da sonst Agglomerate auftraten, die nicht deagglomert werden konnten. Durch Waschen mit Diethylether wurden die Precursor-Partikel getrocknet und als feines, leicht gelbliches Pulver erhalten. Dieses wurde in einen Korund-Tiegel überführt und im Laborkammerofen thermisch behandelt. Anders als bei Europium ist nach thermischer Behandlung an Luft nicht das Terbium(III)oxid das stabilste Oxid, sondern es entsteht gemischtvalentes Tb_4O_7 . Diese gemischtvalente

Verbindung zeigt keine Lumineszenz. Daher musste die thermische Behandlung der Precursor-Partikel abgeändert werden, um ausschließlich dreiwertiges Terbium einzubauen. Die Precursor-Partikel wurden zunächst zwölf Stunden bei 400 °C in Luft erhitzt, was dazu führte, dass sich das organische Templat zersetzte. Es wird vermutet, dass sich hierbei amorphe, metallhaltige Zwischenprodukte bildeten, welche bereits die Form von Mikrohohlkugeln besaßen. Diese wurden in einen Gaseinleitungsofen überführt und eine Stunde bei 900 °C an Luft und direkt anschließend fünf Stunden bei 900 °C in Formiergas (N_2/H_2 , 5%) behandelt. Hierdurch wurde vierwertiges zu dreiwertigem Terbium reduziert und in das Yttriumoxid-Wirtsgitter eingebaut. Bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) war eine grüne Emission zu beobachten. Zudem konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie gezeigt werden, dass die Produkte einphasig vorlagen und keine Tb_4O_7 -Verunreinigungen vorhanden waren. Ein Diffraktogramm von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}_{4\%}$ ist in Abbildung 43 gezeigt. Die Ergebnisse der Anpassung mittels Rietveld-Methode sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

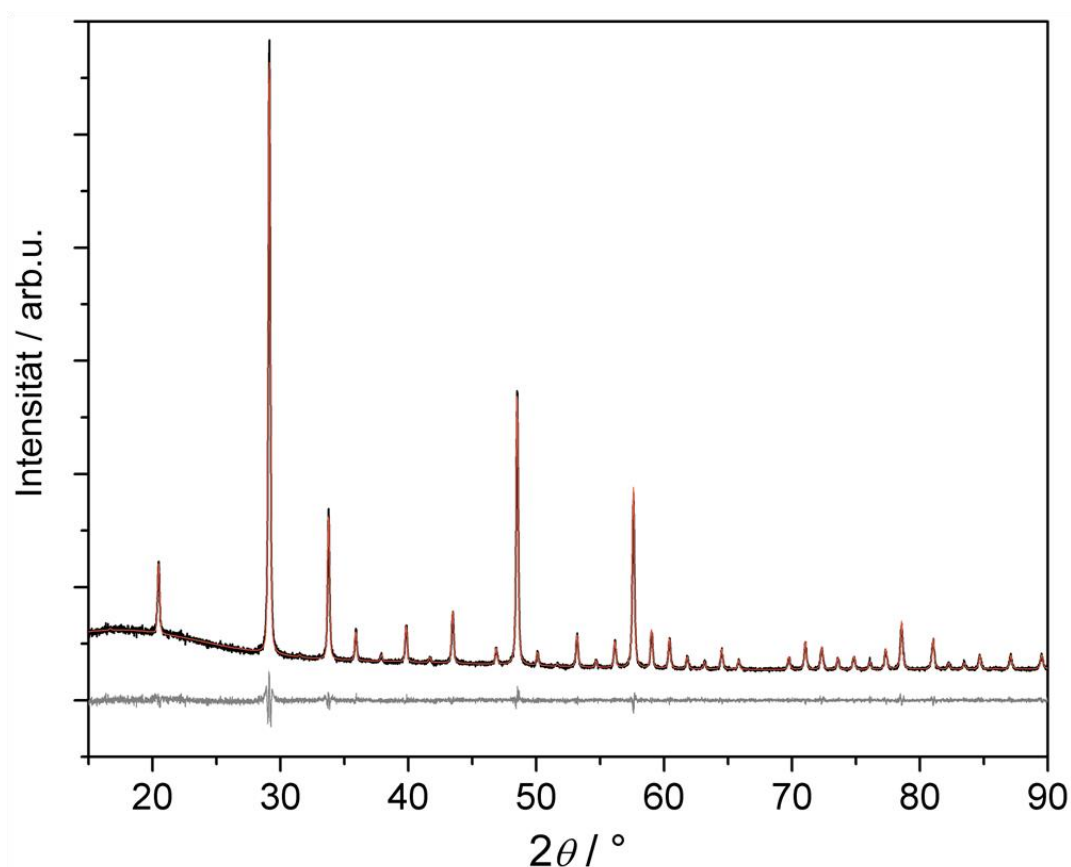


Abbildung 43: Darstellung des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}_{4\%}$ (schwarz) mit Auftragung des mittels Rietveld-Anpassung berechneten Diffraktogramms (orange), darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 9: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}_{4\%}$.

Summenformel	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}_{4\%}$	$\text{Y}_2\text{O}_3^{171}$
--------------	--	------------------------------

Raumgruppe	$Ia\bar{3}$	$Ia\bar{3}$
Gitterparameter / pm	$a = 1060,32(1)$	$a = 1059,7(4)$
Elementarzellvolumen / Å ³	1192,15(3)	1190,01
Nullpunktverschiebung / 2θ	-0,0203(5)	
Ordnung der Untergrundfunktion	12	
Anzahl verfeinerter Parameter	19	
R_p	5,37	
R_{wp}	6,94	
R_{exp}	6,84	
GOF	1,02	

Alle vorhandenen Reflexe können Yttriumoxid zugeordnet werden, sind jedoch zu kleineren 2θ -Werten verschoben, was wiederum mit dem Vorliegen von Terbium in der Kristallstruktur begründet werden kann. Wie im Falle der $Y_2O_3:Eu$ -Proben kristallisiert Tb_2O_3 im gleichen Strukturtyp wie Y_2O_3 . Aufgrund der ähnlichen Ionenradien kann Tb^{3+} in die Struktur von Y_2O_3 eingebaut werden.

3.3.10 Elektronenmikroskopie an $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ -Partikeln

Die Morphologie von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ -Partikeln ist den mit Europium dotierten Mikrohohlkugeln sehr ähnlich. Die Terbium-dotierten Proben wurden im HREM untersucht. Eine repräsentative Zusammenfassung der Aufnahmen ist in Abbildung 44 gezeigt. Hier kann deutlich erkannt werden, dass es sich um Mikrohohlpartikel mit einer durch das Templat vorgegebenen Größenverteilung ($\sim 25\ \mu\text{m}$) handelt. Außerdem ist zu erkennen, dass auch diese Partikel sehr dünne Wände haben ($< 200\ \text{nm}$), welche eine Porosität aufweisen.

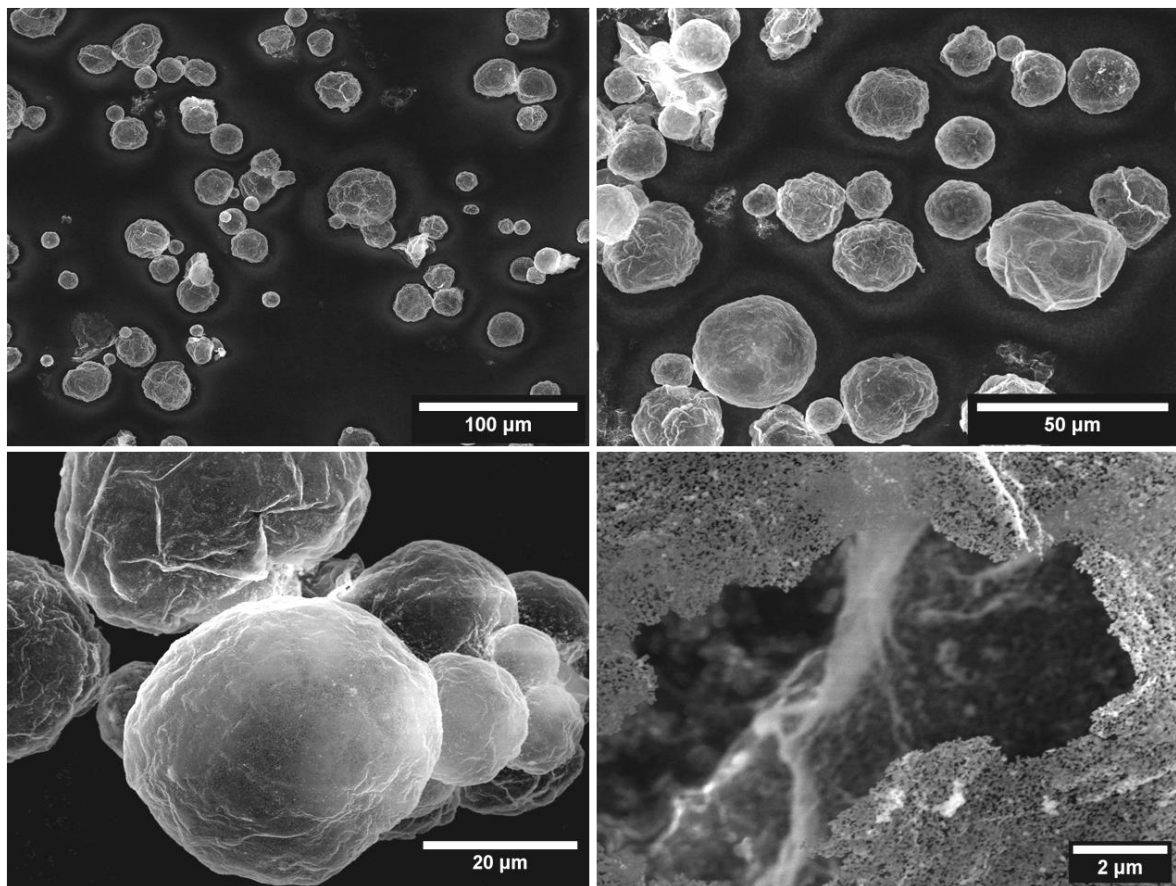


Abbildung 44: HREM-Aufnahmen der $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ -Mikrohohlkugeln.

3.3.11 Dotierung von Yttriumoxid mit Terbium

Wie oben beschrieben (Kapitel 3.3.8) wurden Dotierungsreihen für Y_2O_3 mit Terbium-Dotierungsgraden zwischen 3 und 10% angefertigt. In Abbildung 45 ist gezeigt, wie sich der theoretische Dotierungsgrad zum mittels EDX gemessenen Dotierungsgrad verhält. Dabei wird deutlich, dass beide nur wenig voneinander abweichen.

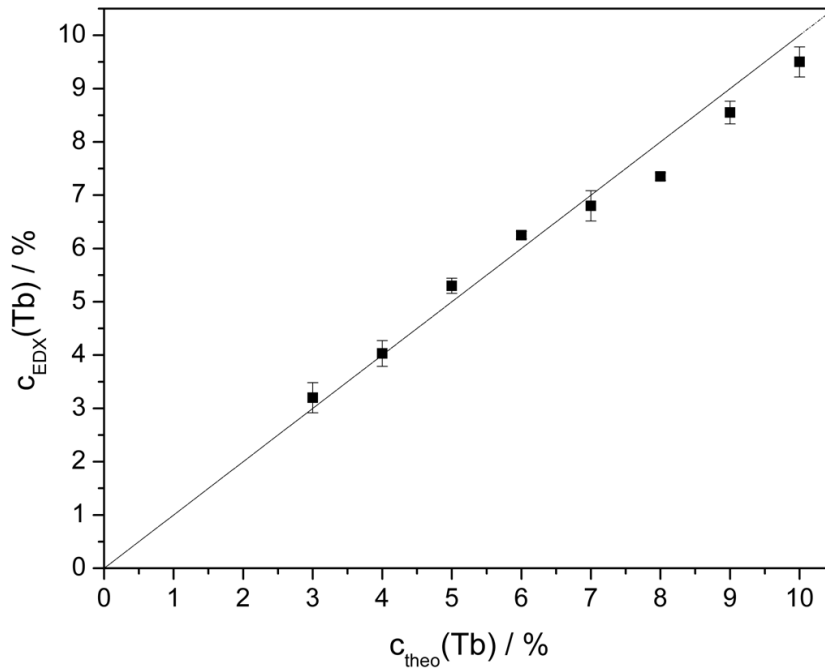


Abbildung 45: Mittels EDX bestimmter Terbiumgehalt verglichen mit dem theoretischen Terbiumgehalt in verschiedenen $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ -Proben.

Diese Ergebnisse wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt. In Abbildung 46 (links) sind die Diffraktogramme gezeigt. Außerdem ist eine Vergrößerung des (440)-Reflexes (rechts) bei einem Beugungswinkel von ca. $48,5^\circ$ dargestellt, welcher die Verschiebung der Reflexe mit steigender Terbiumkonzentration und somit den erfolgreichen Einbau von Tb in die Struktur zeigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Mittels EDX bestimmter Terbiumgehalt sowie berechneter Gitterparameter a von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}_x$ ($x = 3\text{-}10\%$).

Terbiumgehalt (Synthese)	Terbiumgehalt (EDX)	Gitterparameter
--------------------------	---------------------	-----------------

$c_{\text{theo}}(\text{Tb}) / \%$	$c_{\text{EDX}}(\text{Tb}) / \%$	a / pm
3	3,2(2)	1060,03(1)
4	4,0(2)	1060,12(1)
5	5,3(1)	1060,17(1)
6	6,3(1)	1060,34(1)
7	6,8(2)	1060,51(2)
8	7,4(1)	1060,83(3)
9	8,6(2)	1060,74(2)
10	9,5(2)	1060,93(2)

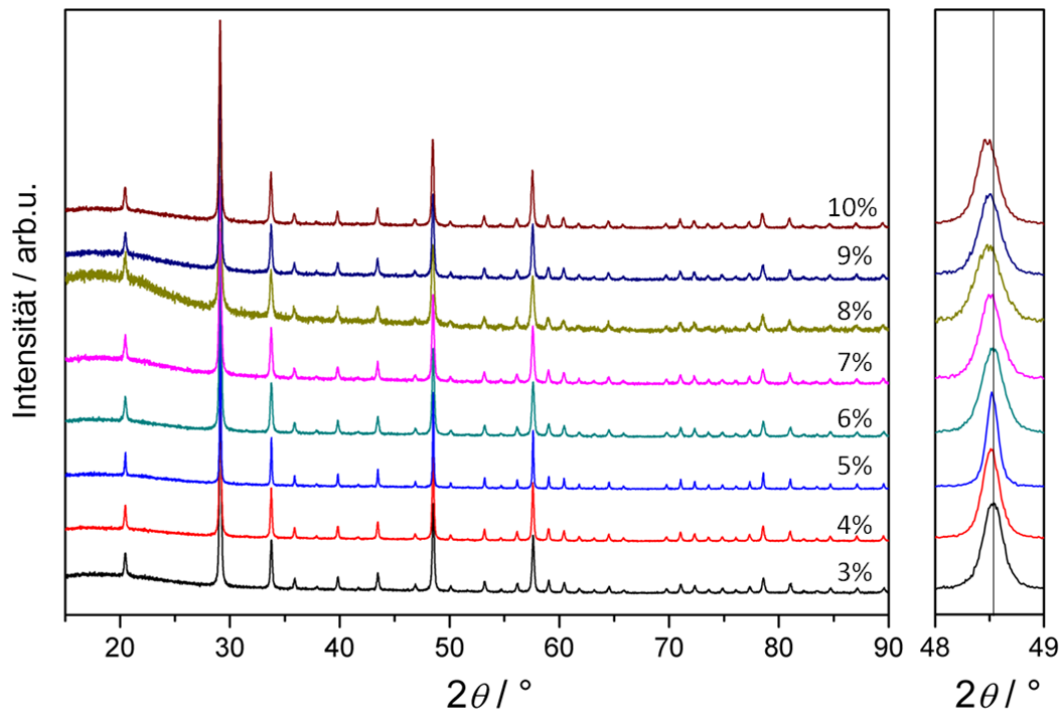


Abbildung 46: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}_x$ ($x = 3\text{-}10\%$) sowie Vergrößerung des (440)-Reflexes bei ca. $48,5^\circ$. Zur Verdeutlichung der Verschiebung der Reflexe ist eine Hilfslinie eingefügt.

3.3.12 Laserspektroskopie an $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ -Mikrohohlpartikeln

Auch die mit Terbium dotierten Yttriumoxid-Mikrohohlpartikel wurden bezüglich ihrer Eignung für thermometrische Messungen überprüft. Dafür wurden Emissionsspektren der unterschiedlich dotierten Proben bei Raumtemperatur aufgenommen. Bei einer 4%-igen Tb-Dotierung konnte die maximale Intensität verzeichnet werden. Die Emissionsspektren sowie die zugehörigen maximalen Intensitäten (Einschub) sind in Abbildung 47 gezeigt.

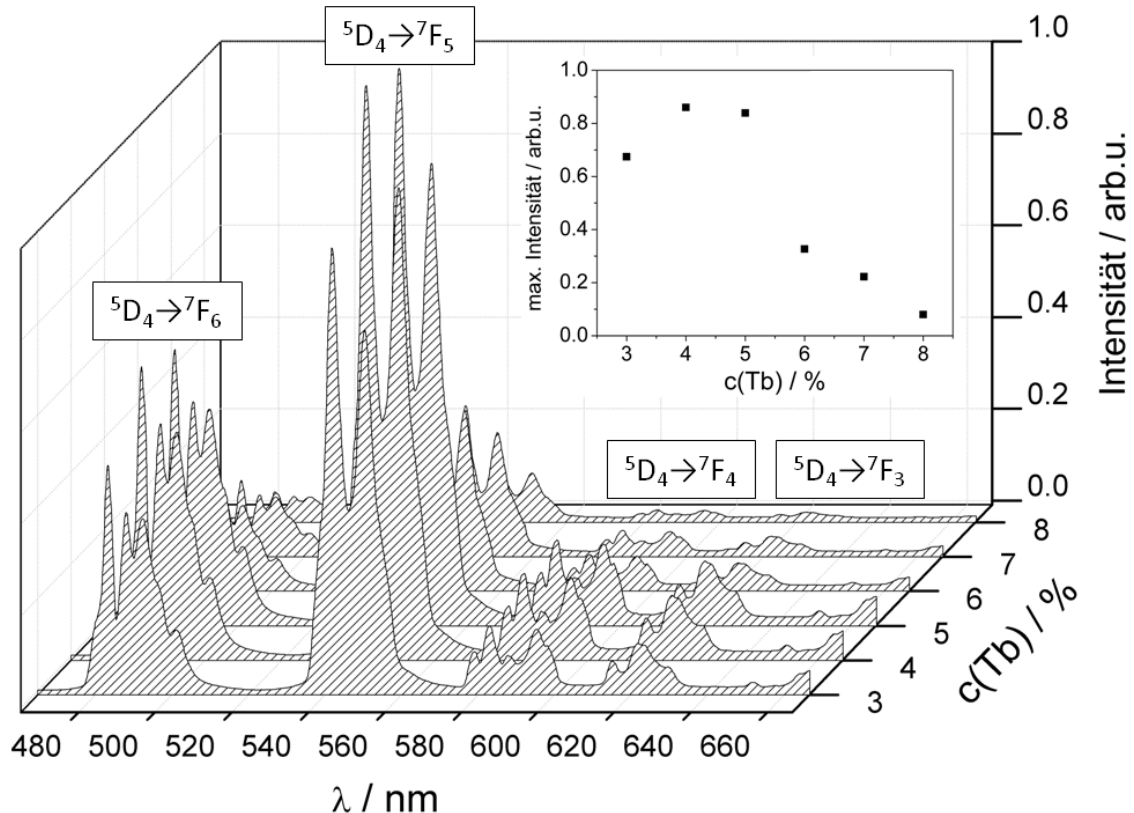


Abbildung 47: Emissionsspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ bei Raumtemperatur (Anregungswellenlänge: 266 nm), Einschub: Vergleich der maximalen Intensitäten des Peaks bei 541 nm.

Die Emission von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ geht insbesondere von den $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_J$ -Übergängen mit $J = 3, 4, 5, 6$ aus. Dadurch ergeben sich vier Emissionsbanden, welche im blauen, grünen und roten Wellenlängenbereich liegen. Die intensivste Emissionsbande ($^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$) tritt bei 545 nm auf und befindet sich somit im grünen Wellenlängenbereich.¹⁷⁷ Dies kann durch die in dieser Arbeit bestimmten Emissionsspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ -Mikrohohlkugeln bestätigt werden. Diese zeigen die maximale Intensität bei 541 nm sowie alle literaturbekannten Emissionsbanden.^{177,178}

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden für die folgenden Messungen Proben mit maximaler Emission ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}_{4\%}$) verwendet. Die Emissionsspektren, gemessen bei verschiedenen

Temperaturen wie in Kapitel 2.2.3.3 beschrieben, sind in Abbildung 48 dargestellt; der Einschub zeigt die maximalen Intensitäten bei 541 nm in Abhängigkeit von der Temperatur.

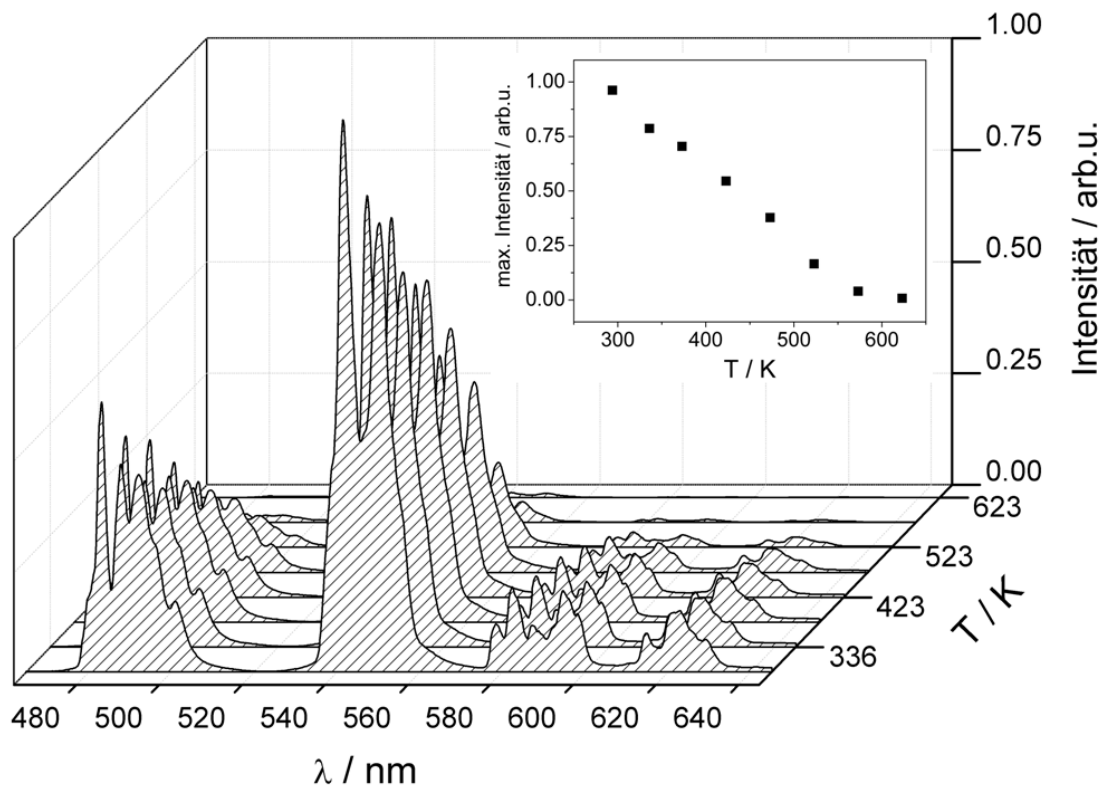


Abbildung 48: Emissionsspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}_{4\%}$ zwischen Raumtemperatur und 673 K (Anregungswellenlänge: 266 nm). Im Einschub sind die Intensitäten bei 541 nm in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

3.3.13 Schlussfolgerungen

Wie bereits für die mit Europium dotierten Y_2O_3 -Mikrohohlpartikel beschrieben, konnten Terbium-dotierte Y_2O_3 -Mikrohohlkugeln erfolgreich synthetisiert werden. Dabei kam die Besonderheit hinzu, dass nur dreiwertiges Terbium für eine grüne Emission sorgt, weshalb die herzustellenden Partikel in reduzierender Atmosphäre thermisch behandelt werden mussten. Die Partikel hatten ebenfalls einen mittleren Durchmesser von ca. $25\ \mu\text{m}$, sehr dünne und mesoporöse Wände. Die Emissionsspektren zeigen eine Leuchtaktivität der Partikel bis 600 K. Diese recht niedrige Maximaltemperatur liegt darin begründet, dass das in Y_2O_3 eingebaute Tb^{3+} bei höheren Temperaturen an Luft zu Tb^{4+} oxidiert wird, was auch an der Gelbfärbung des vorher weißen Produkts zu erkennen ist. Das bedeutet, dass das Material an Luft nur für Temperaturen bis 600 K verwendet werden kann.

3.3.14 Synthese und Charakterisierung von mit Europium und Terbium dotiertem Yttriumoxid

Die Codotierung von Yttriumoxid mit Europium und Terbium erfolgte so, wie in Kapitel 3.3.1 und 3.3.8 für jeweils ein Dotierungselement beschrieben. Vorbehandeltes *Expancel*-Templat wurde mit den Vorläuferverbindungen beschichtet und anschließend thermisch behandelt. Angaben zu den Dotierungen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Eingewogene Massen der Dotierungsreihen von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu,Tb}$ (A = $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, B = $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, C = $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

c(Eu) / %	c(Tb) / %	m(Expancel) / g	m(A) / mg	m(B) / mg	m(C) / mg	m(Harnstoff) / g
4	1	2,5	363,9	17,8	4,5	3
4	2	2,5	360,0	17,8	9,1	3
4	3	2,5	356,2	17,8	13,6	3
4	4	2,5	352,4	17,8	18,1	3
8	1	2,5	348,6	35,7	4,5	3
8	2	2,5	344,7	35,7	9,1	3
8	3	2,5	340,9	35,7	13,6	3
8	4	2,5	337,1	35,7	18,1	3

Die Kalzinierung erfolgte zunächst zwölf Stunden bei 400 °C, um das Templat zu entfernen, woraufhin anschließend bei 1000 °C vier Stunden in reduzierender Atmosphäre (H_2/N_2 , 5%) thermisch behandelt wurde. Bei Anregung der Proben unter UV-Licht (254 nm) war eine rote Emission zu beobachten. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden Beugungsmuster, die kubischem Yttriumoxid zugeordnet werden konnten, detektiert. Das gemessene Diffraktogramm konnte mittels Rietveld-Anpassung vollständig durch ein basierend auf der literaturbekannten¹⁷¹ Struktur berechnetes Diffraktogramm beschrieben werden und die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Die Reflexe waren durch den Einbau der Dotierungselemente zu kleineren 2θ -Werten verschoben. In Abbildung 49 ist dies für eine der Proben gezeigt.

Tabelle 12: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{8\%},\text{Tb}_{1\%}$.

Summenformel	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{8\%},\text{Tb}_{1\%}$	$\text{Y}_2\text{O}_3^{171}$
Raumgruppe	$1a\bar{3}$	$1a\bar{3}$
Gitterparameter / pm	$a = 1061,90(1)$	$a = 1059,7(4)$
Elementarzellvolumen / \AA^3	1197,43(3)	1190,01
Nullpunktverschiebung / 2θ	-0,0001(5)	
Ordnung der Untergrundfunktion	12	
Anzahl verfeinerter Parameter	19	
R_p	4,96	
R_{wp}	6,42	
R_{exp}	6,43	
GOF	1,00	

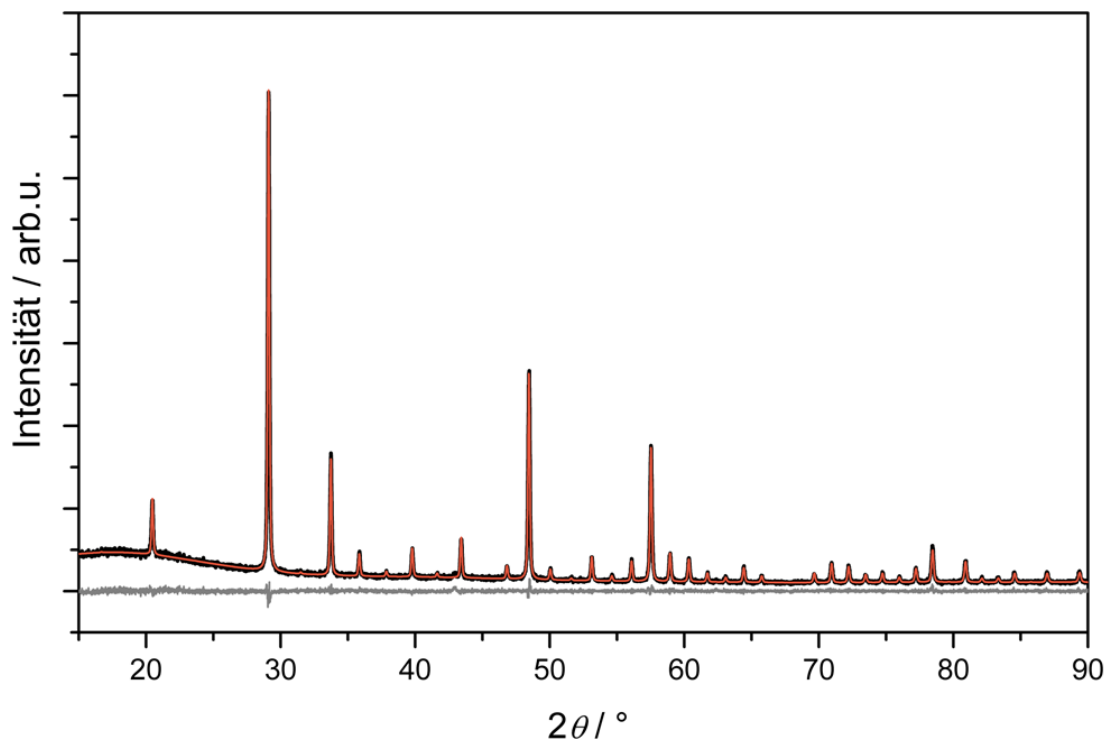


Abbildung 49: Darstellung des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{8\%},\text{Tb}_{1\%}$ (schwarz) mit Auftragung des mittels Rietveld-Anpassung berechneten Diffraktogramms (orange), darunter Differenzkurve (grau).

3.3.15 Elektronenmikroskopie an $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu,Tb}$ -Partikeln

Die $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu,Tb}$ -Proben wurden im HREM untersucht. Dabei war zu sehen, dass die Proben in Form von Mikrohohlpartikeln vorlagen (Abbildung 50). Sie hatten eine rauere Oberfläche als die einfach dotierten Proben, zeigten sonst jedoch keine wesentlichen Unterschiede in der Morphologie. Aufgrund der Untersuchung von Bruchkanten der Partikel im Rasterelektronenmikroskop konnte eine Wandstärke von weniger als 200 nm ermittelt werden. Zudem waren die Wände der Proben porös, was bereits bei geringer Vergrößerung (Abbildung 50, rechts) zu sehen ist.

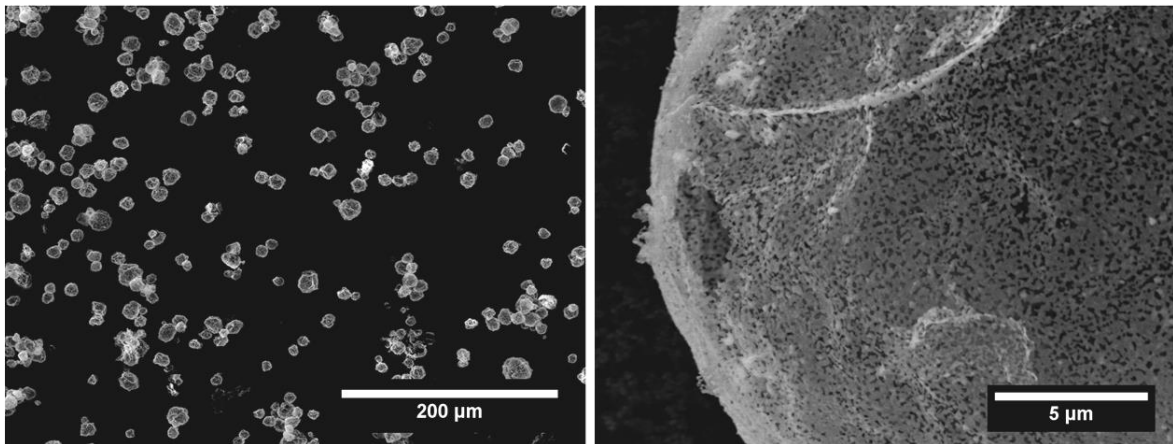


Abbildung 50: REM-Aufnahmen von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu,Tb}$ -Proben.

3.3.16 Codotierung von Yttriumoxid mit Europium und Terbium

Anhand der oben beschriebenen Synthese wurden Proben mit unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen dargestellt. Es wurden Proben mit Terbiumkonzentrationen zwischen 1 und 4% hergestellt, welche ausgewählte Europiumkonzentration (4 bzw. 8%) enthielten. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden Beugungsmuster, die kubischem Yttriumoxid zugeordnet werden konnten, detektiert. Diese sind im Anhang gezeigt. Veränderungen der Morphologie mit dem Dotierungsgrad konnten nicht festgestellt werden. In Tabelle 13 sind die durch EDX bestimmten Europium- bzw Terbium-Konzentrationen sowie der Gitterparameter a aufgeführt. Hier wird deutlich, dass der Europiumgehalt mit geringer Abweichung bei 4 bzw. 8% liegt und der Terbiumgehalt linear ansteigt.

Tabelle 13: Mittels EDX bestimmte Europium- bzw. Terbiumgehalte sowie berechnete Gitterparameter a von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_x\text{Tb}_y$ ($x = 4\%, 8\%$; $y = 1-4\%$).

$c_{\text{theo}}(\text{Eu}) / \%$	$c_{\text{theo}}(\text{Tb}) / \%$	$c_{\text{EDX}}(\text{Eu}) / \%$	$c_{\text{EDX}}(\text{Tb}) / \%$	a / pm
4	1	3,9(3)	1,3(2)	1060,66(1)
4	2	4,1(1)	2,2(1)	1060,73(1)
4	3	3,6(3)	2,9(1)	1060,80(1)
4	4	4,2(1)	4,2(2)	1060,91(1)
8	1	8,5(2)	1,2(3)	1061,90(1)
8	2	7,1(3)	2,2(1)	1061,95(2)
8	3	7,8(1)	3,5(3)	1062,03(1)
8	4	7,9(1)	4,4(2)	1062,30(1)

3.3.17 Laserspektroskopie an $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu,Tb}$ -Mikrohohlpartikeln

Für die spektroskopischen Untersuchungen der mit Eu und Tb codotierten Y_2O_3 -Mikrohohlpartikel wurden zunächst die Emissionsspektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Diese wurden für Proben zweier Codotierungsreihen aufgezeichnet und verglichen (Abbildung 51 und Abbildung 52). Die Spektren zeigen die literaturbekannten durch Eu^{3+} erzeugten Peaks (siehe Kapitel 3.1.2.2). Die Intensität der Emission nahm mit steigendem Terbiumgehalt ab. Der Literatur¹⁷⁹ zufolge war erwartet worden, dass ein Energietransfer $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ eine stärkere Emission durch Eu^{3+} verursacht. Da diese nicht beobachtet wurde, sind die Dotierungskonzentrationen hier vermutlich zu hoch gewählt worden, so dass es zu nicht-strahlenden Abregungsprozessen durch Konzentrationsquenching kam. Es erwies sich, dass die höchste Intensität für die Verbindung $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{8\%}\text{Tb}_{1\%}$ zu verzeichnen war.

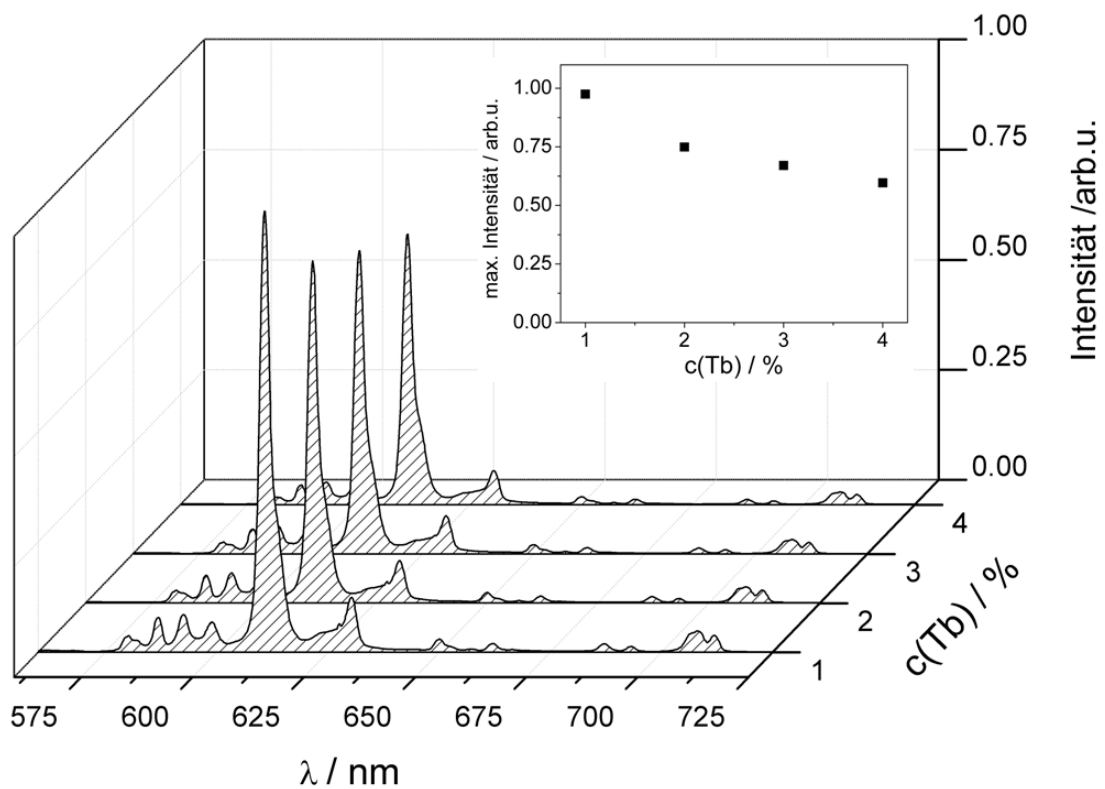


Abbildung 51: Emissionsspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{4\%}\text{Tb}_{x\%}$ ($x = 1-4$) bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm. Im Einschub ist die maximale Intensität bei 611 nm aufgetragen.

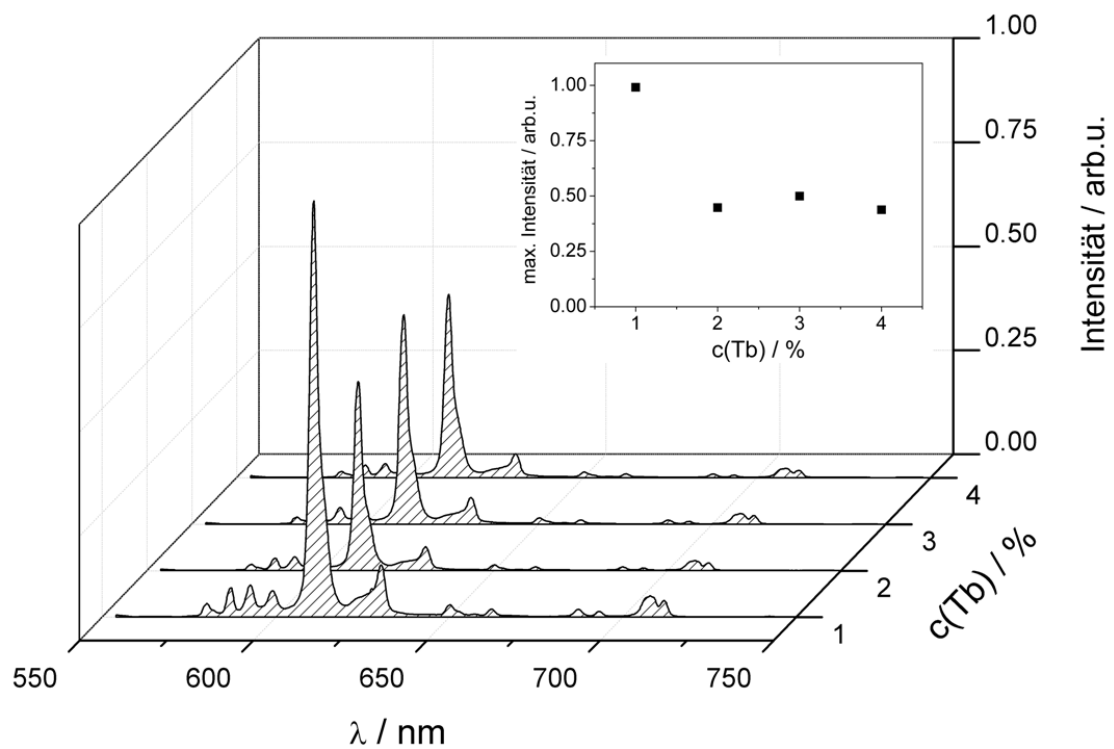


Abbildung 52: Emissionsspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{8\%}\text{Tb}_{x\%}$ ($x = 1-4$) bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm. Im Einschub ist die maximale Intensität bei 611 nm aufgetragen.

Daher wurden die Emissionsspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{8\%},\text{Tb}_{1\%}$ für Temperaturen zwischen 323 und 923 K aufgenommen. Diese sind in Abbildung 53 dargestellt. Der Einschub verdeutlicht den Verlauf der maximalen Intensität des Peaks bei 611 nm mit der Temperatur.

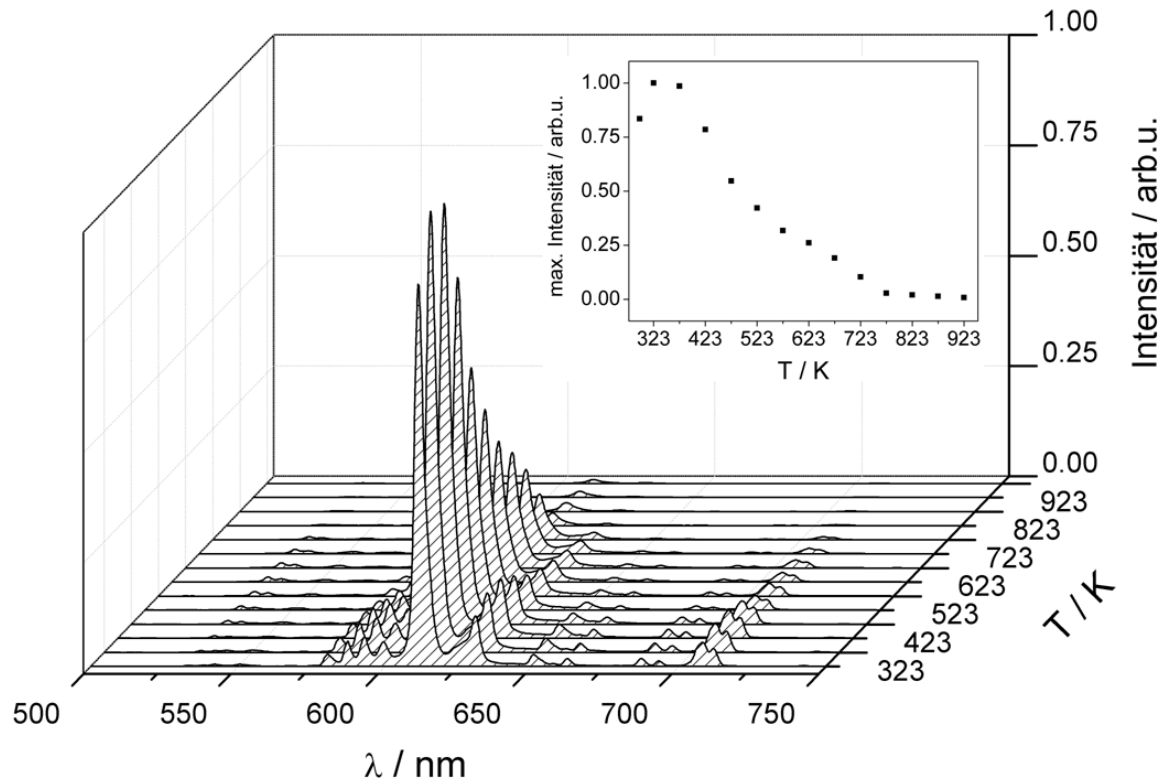


Abbildung 53: Emissionsspektren von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{8\%},\text{Tb}_{1\%}$ bei verschiedenen Temperaturen und einer Anregungswellenlänge von 266 nm.

Wie zu sehen ist, verhalten sich die Substanzen wie das bereits in Kapitel 3.3.6 diskutierte $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{8\%}$. Es wird ein Anstieg der Emission bis 373 K beobachtet, gefolgt von thermischem Quenchen. Bei ca. 900 K kommt es zum Erlöschen der Emission.

3.3.18 Schlussfolgerungen

Die Codotierung von Y_2O_3 -Mikrohohlparkeln mit Europium und Terbium konnte erfolgreich durchgeführt werden. Es wurden sphärische, poröse Partikel mit Wandstärken kleiner 200 nm und einem mittleren Durchmesser von ca. 25 μm erhalten. Es wurden zwei Dotierungsreihen angefertigt. Bei den spektroskopischen Untersuchungen der Proben konnte keine Verbesserung der durch Europium erzeugten Emission verglichen mit $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{8\%}$ verzeichnet werden. Jedoch konnte festgestellt werden, dass mit steigender Terbiumkonzentration die durch Europium erzeugte Emissionsintensität abnimmt, was

durch Konzentrationsquenching begründet werden kann. Um einen Energietransfer $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, also eine verstärkte Emission von Eu^{3+} zu detektieren, müssen vermutlich geringere Dotierungskonzentrationen gewählt werden.¹⁷⁹

3.4 Herstellung von Yttriumsilicat-Mikrohohlpartikeln

3.4.1 Synthese und Charakterisierung von Europium-dotiertem Yttriumsilicat

Die Synthese Europium-dotierter Yttriumsilicat-Mikrohohlpartikel erfolgte ähnlich zu der oben beschriebenen Synthese dotierter Y_2O_3 -Partikel. Zunächst wurden 2,5 g des Expancel-Templats in 150 ml 5 M Natronlauge eine Stunde bei 70 °C gerührt, neutral gewaschen und in 125 ml eines Ethanol-Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis 1:4) suspendiert. Die Suspension wurde auf 75 °C erhitzt und mit 0,055 ml (0,25 mmol) Tetraethylorthosilicat (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$) versetzt. Daraufhin wurden 352,4 mg (0,92 mmol) $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 35,7 mg (0,08 mmol) $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ und 3 g (50 mmol) $(NH_2)_2CO$ in 40 ml eines Ethanol-Wasser-Gemischs (Volumenverhältnis 1:4) gelöst und dem Reaktionsgemisch langsam zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurden erneut 0,055 ml (0,25 mmol) TEOS hinzugefügt und es wurde weitere vier Stunden bei 75 °C gerührt. Nach Abkühlung wurde die Suspension in einen Scheidetrichter überführt. Die Precursorpartikel wurden durch Separation an der Oberfläche von der restlichen Flüssigkeit getrennt. Dieser Prozess wurde drei Mal mit je 250 ml H_2O wiederholt, um das Produkt möglichst gut zu waschen und freie Agglomerate zu entfernen. Das Templat mit den darauf abgeschiedenen Metall-Precursor-Verbindungen wurde mit 100 ml VE-Wasser versetzt und unter vermindertem Druck filtriert. Bevor das komplette VE-Wasser entfernt war, wurden 200 ml Ethanol hinzugegeben. Die Partikel wurden nahezu zur Trockene filtriert. Dann wurden 200 ml Diethylether beigegeben und die Partikel zur Trockene filtriert. Dadurch wurde ein weiß-gelbliches Pulver mit sehr geringer Dichte erhalten. Dieses wurde in Korundtiegel überführt und mit einer Heizrate von $4 K \cdot min^{-1}$ jeweils vier Stunden bei 550 °C bzw. 1000 °C an Luft thermisch behandelt. Bei dem erhaltenen Produkt handelte es sich um ein weißes Pulver, welches in UV-Licht (254 nm) sichtbar rot emittierte. Die röntgenographische Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. Ein Diffraktogramm von $Y_2SiO_5:Eu_{8\%}$ ist in Abbildung 54 gezeigt. Das mittels Rietveld-Methode auf Basis des literaturbekannten¹⁸⁰ Strukturmodells berechneten Diffraktogramms stimmt relativ gut mit dem gemessenen überein. Somit konnte das Vorliegen von Y_2SiO_5 bestätigt werden. Jedoch fällt auf, dass im Bereich $2\theta = 30^\circ$ Abweichungen auftreten. Es wird vermutet, dass die Yttriumsilicat-Proben durch die beschriebene Synthesemethode nicht vollständig zur Kristallisation gebracht werden konnten. Das zum Teil amorph vorliegende Produkt könnte für die Abweichung zwischen berechnetem und gemessenem Diffraktogramm verantwortlich sein. Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

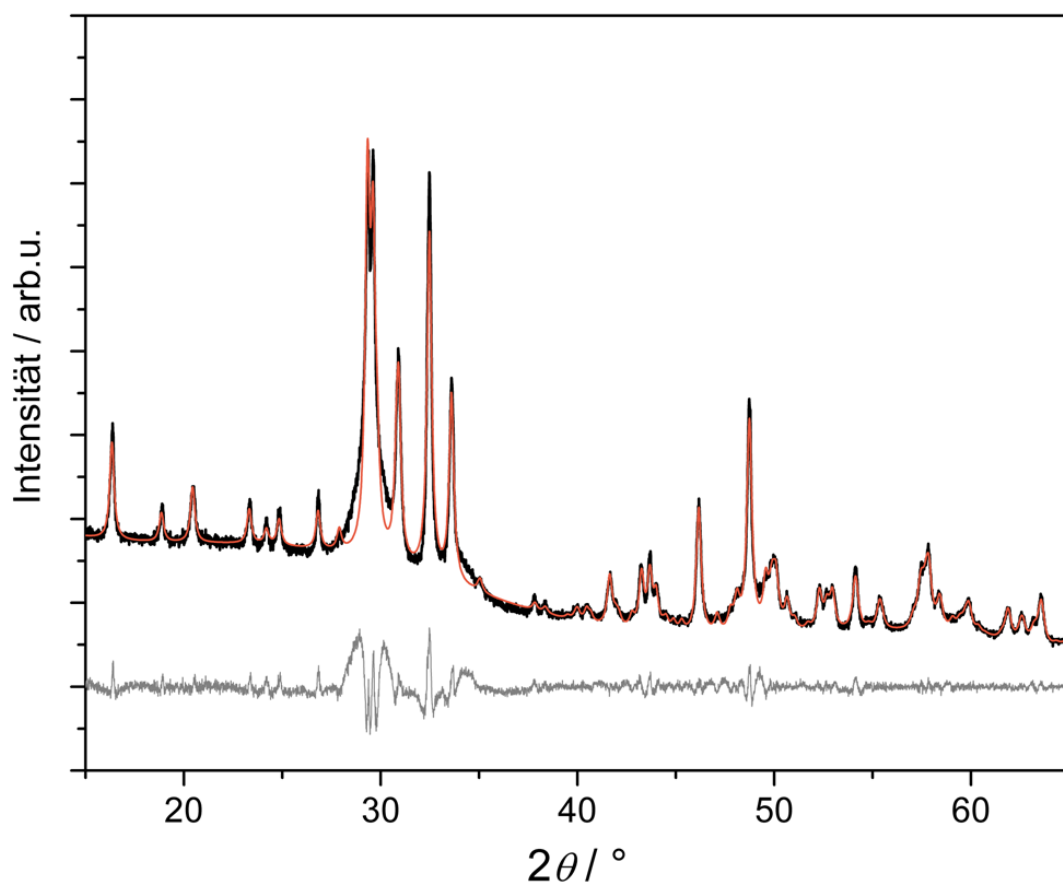


Abbildung 54: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}_{8\%}$ -Mikrohohlkugeln (schwarz), mit auf Basis des literaturbekannten¹⁸⁰ Strukturmodells berechneten (Rietveld-Methode) Diffraktogramms (orange), darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 14: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}_{8\%}$.

Summenformel	$\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}_{8\%}$	$\text{Y}_2\text{SiO}_5^{180}$
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Gitterparameter / pm	$a = 902,14(11)$ $b = 690,09(10)$ $c = 664,90(11)$ $\beta = 106,532(8)$	$a = 901,39(2)$ $b = 692,82(1)$ $c = 664,27(1)$ $\beta = 106,682(2)$
Elementarzellvolumen / \AA^3	396,82(10)	397,38
Nullpunktverschiebung / 2θ	-0,080(4)	
Ordnung der Untergrundfunktion	8	
Anzahl verfeinerter Parameter	18	
R_p	4,04	
R_{wp}	5,74	
R_{exp}	2,78	
GOF	2,07	

3.4.2 Elektronenmikroskopie an $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ -Partikeln

Die Untersuchung von $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ am Elektronenmikroskop (Abbildung 55) zeigte, dass die Partikel der hergestellten Proben nahezu vollständig sphärisch waren und die Oberfläche glatt erschien. Bei höherer Vergrößerung wurde ersichtlich, dass die Partikel einen hohlen Charakter besitzen und eine Oberfläche bestehend aus vielen Nanopartikeln vorlag. Verglichen mit den Y_2O_3 -basierten Produkten zeigten sie eine geringere Porosität. In Abbildung 55 sind zwei repräsentative HREM-Aufnahmen der Mikrohohlkugeln gezeigt. Mittels EDX-Untersuchungen konnte eine Europiumkonzentration von 8,4(3)% ermittelt werden.

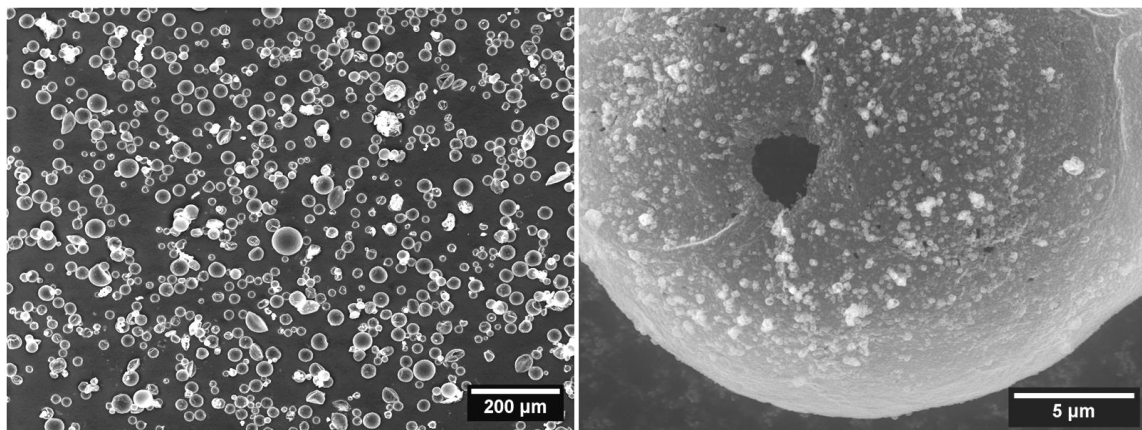


Abbildung 55: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}_{8\%}$ -Mikrohohlkugeln. Links: Übersichtsaufnahme mit geringer Vergrößerung, rechts: Vergrößerung einer einzelnen Mikrohohlkugel mit Loch.

3.4.3 Laserspektroskopie an $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ -Mikrohohlpartikeln

Die Laserspektroskopie wurde an Y_2SiO_5 mit 8%-iger Europium-Dotierung durchgeführt. Dabei wurden Emissionsspektren temperaturabhängig aufgezeichnet, wobei eine Anregungswellenlänge von 266 nm verwendet wurde. Die Spektren sind in Abbildung 56 zu sehen. Dabei verändert sich das Emissionsspektrum im Vergleich zu $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$. $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$ zeigt Emissionen für die $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ -Übergänge ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Dadurch können mehrere Peaks im roten Wellenlängenbereich zwischen 570 und 720 nm detektiert werden. Dies konnte auch für die Emissionsspektren der hergestellten Proben verzeichnet werden. Die Lagen der gemessenen Emissionspeaks stimmen mit den in der Literatur für Raumtemperatur beschriebenen überein.¹¹⁴ Jedoch ist ersichtlich, dass die Emissionsintensität bereits unter 1000 K auf null abfällt. Dies wird durch den Einschub verdeutlicht, welcher den Temperaturverlauf des Peaks mit höchster Intensität bei 614 nm darstellt.

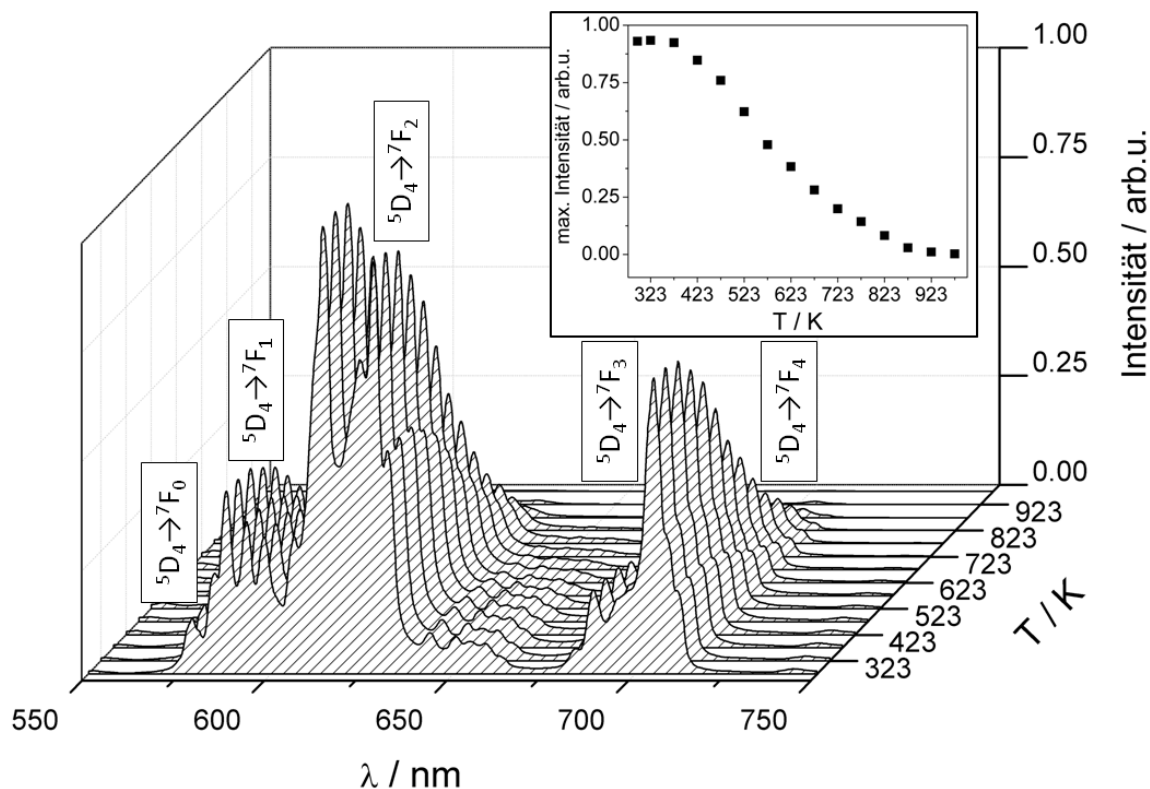


Abbildung 56: Emissionsspektren von $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}_{8\%}$ bei Anregung mit einer Wellenlänge von 266 nm. Im Einschub ist die Intensität des Emissionspeaks bei 614 nm in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt.

3.4.4 Schlussfolgerungen

Mit der beschriebenen Methode mittels Abscheidung von Metallprecursor-Verbindungen ist es gelungen, die komplexe Wirtsverbindungen Y_2SiO_5 in Form von Mikrohohlkugeln zu synthetisieren und mit Eu zu dotieren. Die Metallionen wurden in Form von Nitraten eingesetzt, Tetraethylorthosilicat fungierte als Siliciumquelle. Aufgrund der röntgenographischen Analysen wird vermutet, dass amorphe Anteile im Produkt vorlagen. Jedoch konnte das gewünschte Produkt, $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}$, mit der beschriebenen Synthesemethode zumindest teilweise kristallin hergestellt werden. Zudem konnten nahezu vollständig sphärische Mikrohohlpartikel erhalten werden, die eine geringere Porosität verglichen mit den Y_2O_3 -basierten Produkten aufwiesen. Die so erhalten Mikrohohlkugeln könnten besser für die Phosphorthermometrie geeignet sein, als die bereits untersuchten $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_{8\%}$ Mikrohohlkugeln, da viele intensive Emissionspeaks ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ mit $J = 1, 2, 4$) vorliegen. Eine Verbesserung bezüglich der maximalen Anwendungstemperatur konnte jedoch nicht festgestellt werden. Die Emission konnte bis zu einer Temperatur von ca. 900 K detektiert werden.

3.4.5 Synthese und Charakterisierung von Terbium-dotiertem Yttriumsilicat

Die Synthese Terbium-dotierter Yttriumsilicat-Mikrohohlpartikel erfolgte ähnlich zu der oben beschriebenen Synthese dotierter Y_2O_3 -Partikel. Nachfolgend wird die Synthese für Produkte mit einer 4%-igen Dotierung durch Terbium beschrieben. Für andere Dotierungsgrade finden sich die Angaben in Tabelle 15.

Tabelle 15: Eingesetzte Mengen der Dotierungsreihen von $Y_2SiO_5:Tb$ (A = $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, B = $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, C = $Si(OC_2H_5)_4$).

$c_{theo}(Tb) /$ %	m(Expancel) / g	m(A) / mg	m(B) / mg	m(C) / ml	m(Harnstoff) / g
2	2,5	375,4	9,1	0,11	3
4	2,5	367,7	18,1	0,11	3
6	2,5	360,0	27,2	0,11	3
8	2,5	352,4	36,2	0,11	3

Zunächst wurden 2,5 g des Expancel-Templats in 150 ml 5 M Natronlauge eine Stunde bei 70 °C gerührt, neutral gewaschen und in 125 ml eines Ethanol-Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis 1:4) suspendiert. Die Suspension wurde auf 75 °C erhitzt und mit 0,055 ml (0,25 mmol) Tetraethylorthosilicat (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$) versetzt. Daraufhin wurden 367,7 mg (0,96 mmol) $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 18,1 mg (0,04 mmol) $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ und 3 g (50 mmol) $(NH_2)_2CO$ in 40 ml eines Ethanol-Wasser-Gemischs (Volumenverhältnis 1:4) gelöst und dem Reaktionsgemisch langsam zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurden erneut 0,055 ml (0,25 mmol) TEOS hinzugefügt und es wurde weitere vier Stunden bei 75 °C gerührt. Nach Abkühlung wurde die Suspension in einen Scheidetrichter überführt. Die Precursorpartikel wurden durch Separation an der Oberfläche von der restlichen Flüssigkeit getrennt. Dieser Prozess wurde drei Mal mit je 250 ml H_2O wiederholt, um das Produkt möglichst gut zu waschen und freie Agglomerate zu entfernen. Das Template mit den darauf abgeschiedenen Metall-Precursor-Verbindungen wurde mit 100 ml VE-Wasser versetzt und unter vermindertem Druck filtriert. Bevor das komplette VE-Wasser entfernt war, wurden 200 ml Ethanol hinzugegeben. Die Partikel wurden nahezu zur Trockene filtriert. Dann wurden 200 ml Diethylether zugegeben und die Partikel zur Trockene filtriert. Dadurch wurde ein weiß-gelbliches Pulver mit sehr geringer Dichte erhalten. Dieses wurde in Korundtiegel überführt und mit einer Heizrate von $4 K \cdot min^{-1}$ auf 550 °C erhitzt und vier Stunden an Luft thermisch behandelt. Danach erfolgte eine vierstündige Kalzinierung bei 1000 °C (Heizrate: $8 K \cdot min^{-1}$) in Formiergas (N_2/H_2 , 5%). Bei dem erhaltenen Produkt handelte es sich um ein weißes Pulver, welches in UV-Licht ($\lambda = 254 nm$) sichtbar grün emittierte. Die röntgenographische Charakterisierung erfolgte

mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. Ein Diffraktogramm von $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}_{4\%}$ ist in Abbildung 57 gezeigt.

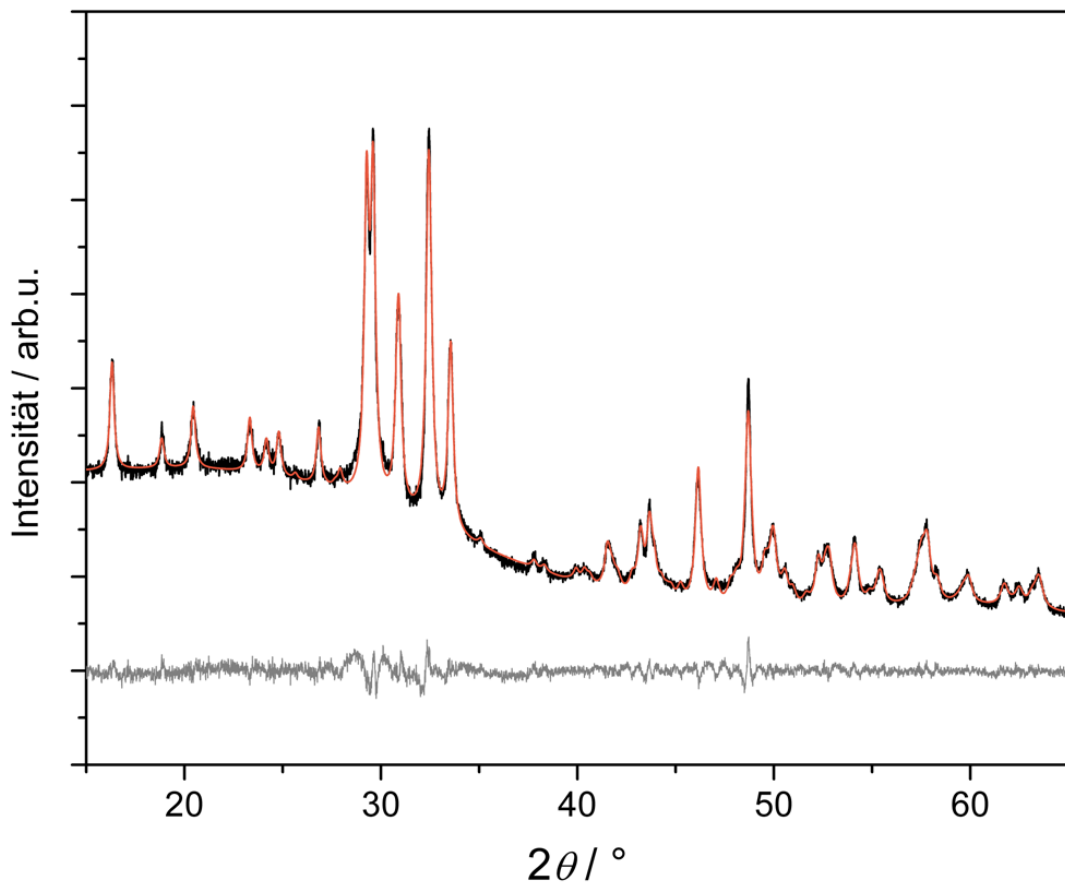


Abbildung 57: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}_{4\%}$ -Mikrohohlkugeln (schwarz), mit auf Basis des literaturbekannten¹⁸⁰ Strukturmodells berechneten (Rietveld-Methode) Diffraktogramms (orange), darunter Differenzkurve (grau).

Das mittels Rietveld-Methode auf Basis des literaturbekannten¹⁸⁰ Strukturmodells berechnete Diffraktogramm stimmt gut mit dem gemessenen überein. Somit konnte das Vorliegen von Y_2SiO_5 bestätigt werden. Es wird wie für die oben beschriebenen Yttriumsilicat-Proben vermutet, dass die $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ -Proben durch die beschriebene Synthesemethode nicht vollständig zur Kristallisation gebracht werden konnten. Das zum Teil amorph vorliegende Produkt könnte für Abweichungen zwischen berechnetem und gemessenem Diffraktogramm verantwortlich sein und zu Ungenauigkeiten in den Ergebnissen der Anpassung führen. Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}_{4\%}$.

Summenformel	$\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}_{4\%}$	$\text{Y}_2\text{SiO}_5^{180}$
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Gitterparameter / pm	$a = 902,57(8)$ $b = 692,13(8)$ $c = 664,60(8)$ $\beta = 106,650(6)$	$a = 901,39(2)$ $b = 692,82(1)$ $c = 664,27(1)$ $\beta = 106,682(2)$
Elementarzellvolumen / \AA^3	397,77(8)	397,38
Nullpunktverschiebung / 2θ	-0,079(3)	
Ordnung der Untergrundfunktion	6	
Anzahl verfeinerter Parameter	16	
R_p	2,53	
R_{wp}	3,32	
R_{exp}	2,61	
GOF	1,27	

3.4.6 Elektronenmikroskopie an $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ -Partikeln

Um zu zeigen, dass auch die Terbium-dotierten Yttriumsilicat-Partikel kugelförmig und in Form von Hohlkörpern vorlagen, wurden alle Proben am HREM untersucht. Zwei Aufnahmen sind in Abbildung 58 gezeigt.

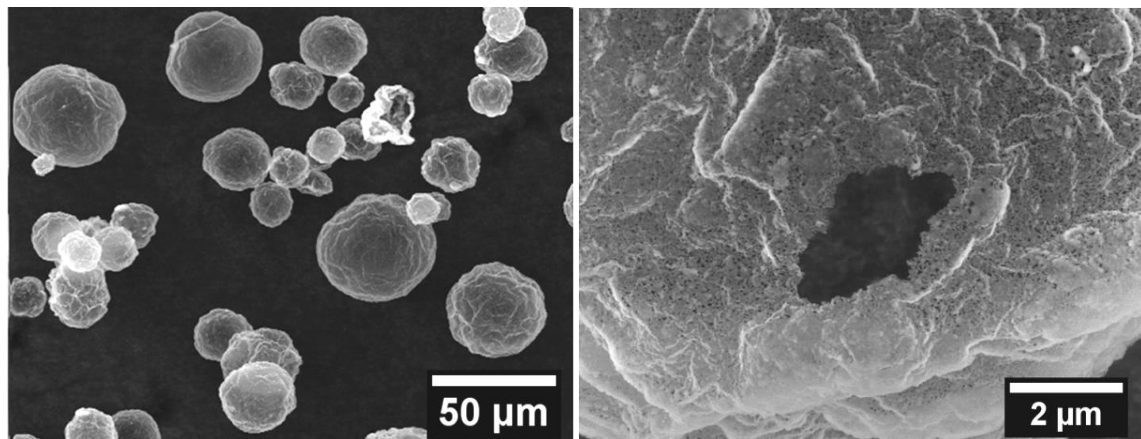


Abbildung 58: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}_{4\%}$ -Mikrohohlpartikeln. Links: Übersichtsaufnahme mit geringer Vergrößerung, rechts: Darstellung eines Lochs in der Partikelwand.

Die Partikel konnten als sphärische Mikrohohlkugeln synthetisiert werden. Der hohle Charakter wurde anhand beschädigter Kugeln nachgewiesen. Die Oberfläche der Mikrohohlkugeln macht einen einheitlichen Eindruck und weist Poren auf, die in der HREM-Aufnahme zu erkennen sind (Abbildung 58, rechts). Die Partikel wiesen Durchmesser zwischen ca. 5 und 50 μm auf (Abbildung 58, links), was aufgrund der bestimmten

Größenverteilung des Expancel-Templats ($24 \pm 15 \mu\text{m}$, Kapitel 3.3.2) und der Analogie zu den Europium-dotierten Y_2O_3 -Mikrohohlpartikeln zu erwarten war.

3.4.7 Dotierung von Yttriumsilicat mit verschiedenen Terbium-Konzentrationen

Yttriumsilicat Y_2SiO_5 wurde in Form von Mikrohohlkugeln mit unterschiedlichen Tb-Konzentrationen ($x = 2\text{-}8\%$) synthetisiert. Die Produkte wurden röntgenographisch untersucht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 59 gezeigt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Produkte in kristalliner Form erhalten wurden. Die Reflexe konnten der gewünschten Phase zugeordnet werden. Die Probe mit einer nominalen Terbiumdotierung von 8% weist jedoch weitere Reflexe einer Fremdphase auf, welche einer Phase der Zusammensetzung $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ zugeordnet werden konnten.¹⁸¹

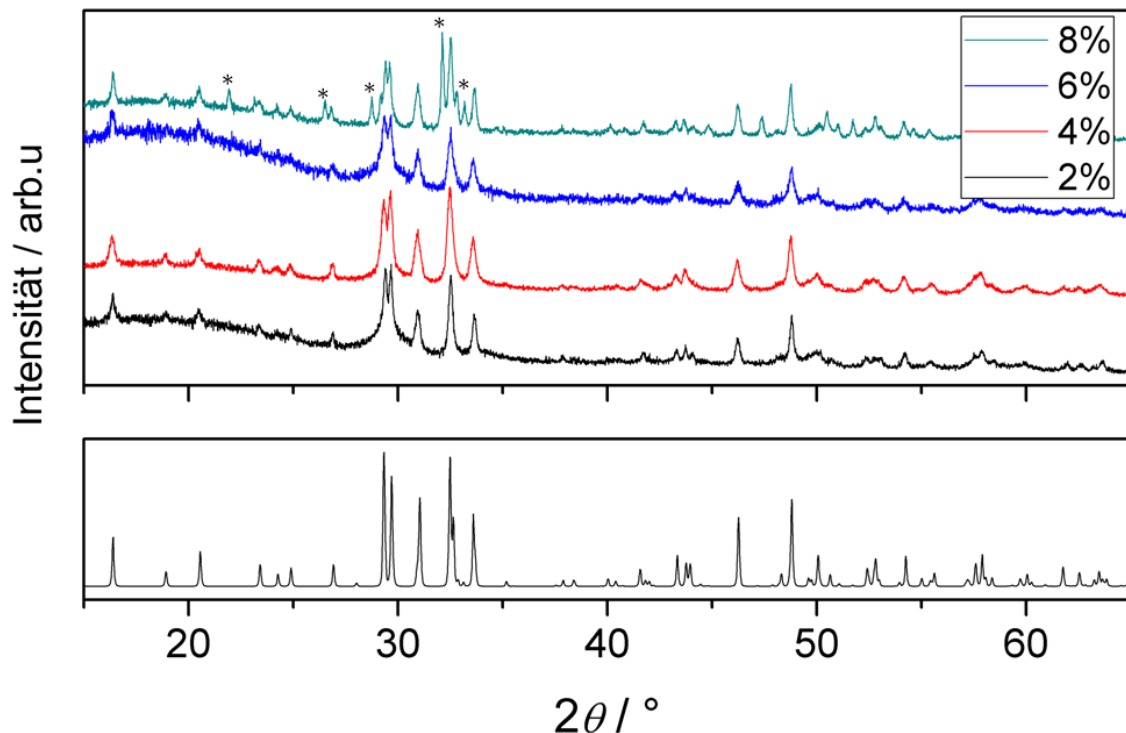


Abbildung 59: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}_x$ ($2\% \leq x \leq 8\%$, oben) mit theoretischem Diffraktogramm (unten).¹⁸⁰ Die mit Sternen gekennzeichneten Reflexe können der Fremdphase $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ zugeordnet werden.¹⁸¹

Um zu zeigen, dass der tatsächliche Terbiumgehalt in den Proben der Dotierungsreihen mit steigendem theoretischen Gehalt zunimmt, wurden EDX-Analysen durchgeführt. In Abbildung 60 sind die mittels EDX bestimmten Terbiumkonzentrationen gegen die theoretischen Konzentrationen aufgetragen. Dabei fällt auf, dass die mittels EDX bestimmten

Konzentrationen immer etwas über den theoretischen Konzentrationen (Linie, Abbildung 60) liegen. Jedoch konnte ein nahezu linearer Anstieg des Terbiumgehaltes verzeichnet werden.

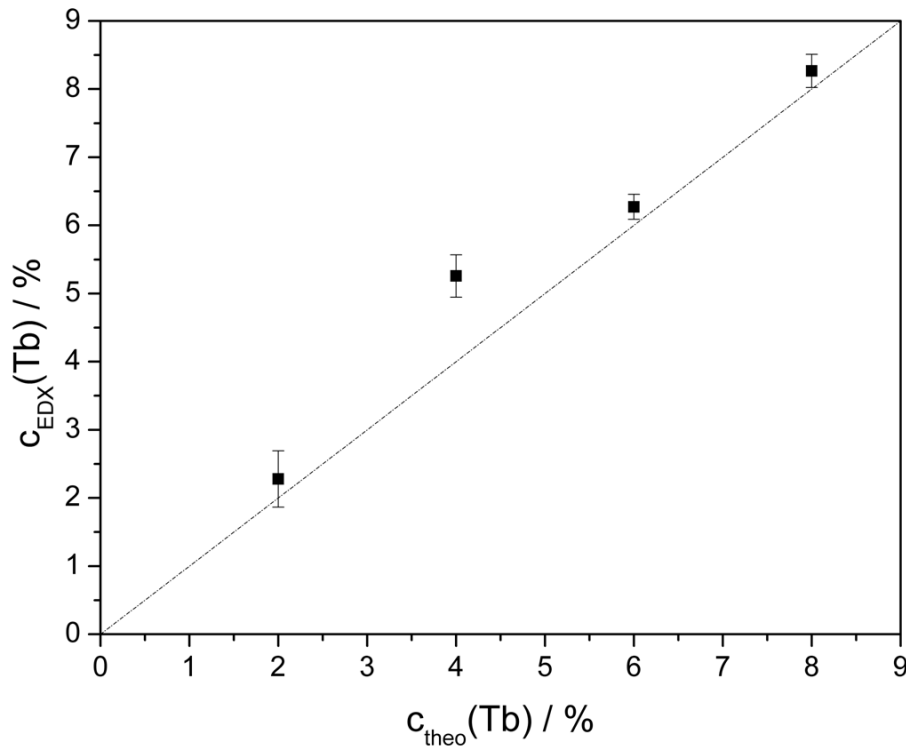


Abbildung 60: Auftragung der mittels EDX bestimmten Terbiumkonzentration in $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ in Abhängigkeit von der theoretischen Konzentration.

3.4.8 Laserspektroskopie an $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ -Mikrohohlpartikeln

Die spektroskopischen Untersuchungen der $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ -Mikrohohlpartikel erfolgten für die Proben mit den Dotierungsgraden 2, 4, 6 und 8% bei Raumtemperatur. Die Emissionsspektren sind in Abbildung 61 dargestellt. $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ -Leuchtstoffe zeigen vier intensive, literaturbekannte Emissionsbanden bei 488, 542, 581 und 620 nm bedingt durch die $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ -Übergänge ($J = 3, 4, 5, 6$) von Tb^{3+} .^{182,183} Diese können auch bei den Proben der in dieser Arbeit hergestellten Dotierungsreihen detektiert werden.

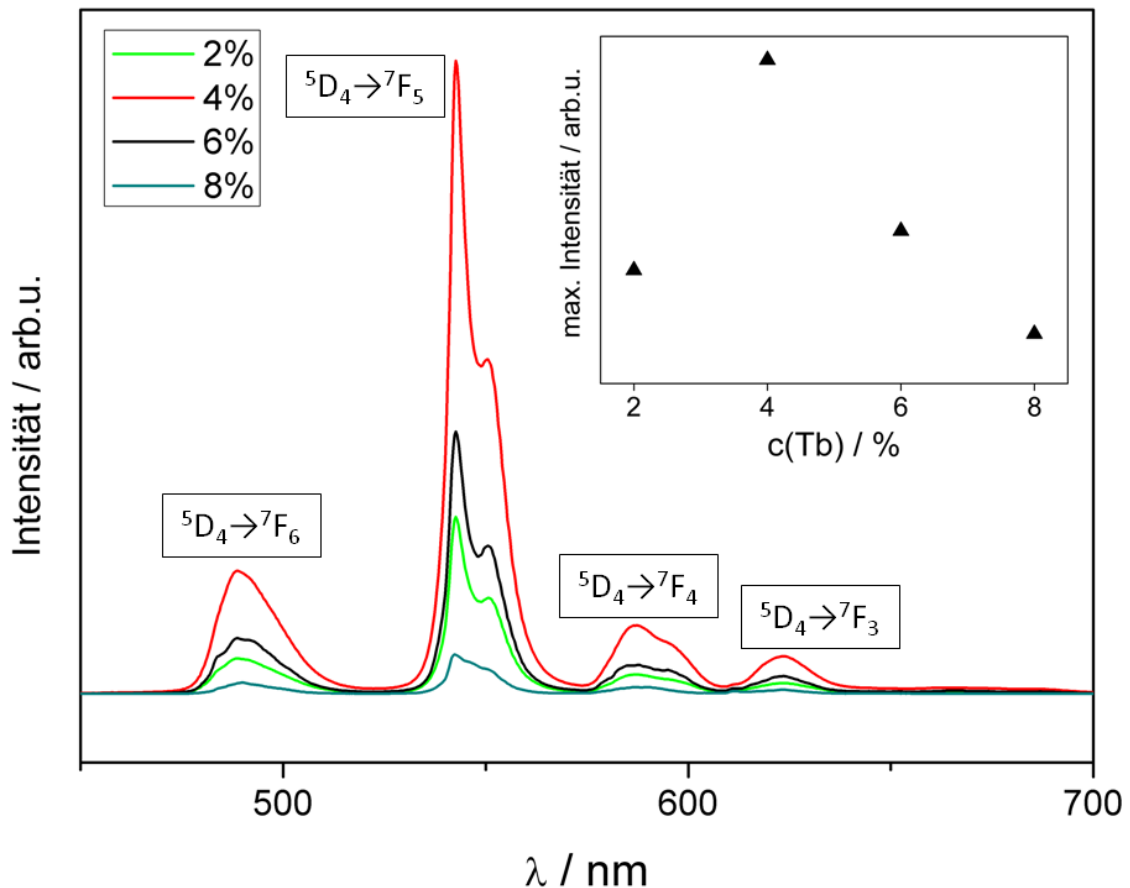


Abbildung 61: Emissionsspektren von $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}_x$ ($2\% \leq x \leq 8\%$) bei Raumtemperatur unter Anregung mit $\lambda = 266 \text{ nm}$. Der Einschub zeigt die Intensitäten des Peaks bei 542 nm in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad.

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigten einen Anstieg der Intensität bis zu einer Terbiumkonzentration von 4%, gefolgt von einer Verringerung der Emission, was vermutlich durch Konzentrationsquenching begründet werden kann. Die Probe mit der 4%-igen Terbium-Dotierung wies für alle Peaks die höchste Intensität auf. Die Emissionsbande des $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ -Übergangs bei 542 nm verdeutlicht dies durch den Vergleich der maximalen Intensitäten für verschiedene Dotierungsgrade (Abbildung 61, Einschub). Temperaturabhängige Emissionsspektren wurden jedoch für die Proben mit einer Dotierungskonzentration von 6% aufgezeichnet. Diese sind in Abbildung 62 gezeigt.

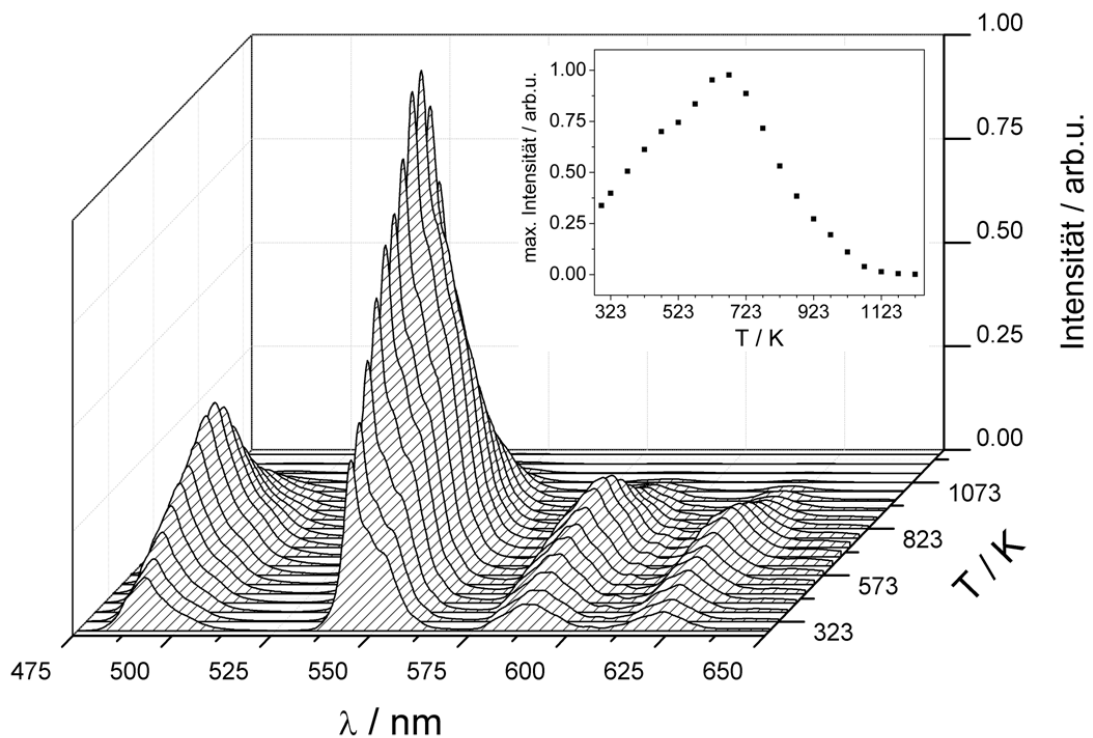


Abbildung 62: Temperaturabhängige Emissionsspektren von $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}_{6\%}$ bei einer Anregung mit $\lambda = 266$ nm. Im Einschub ist der Temperaturverlauf der maximalen Intensität des Emissionspeaks bei 542 nm dargestellt.

Die Besonderheit dieser Messungen ist der bis ca. 700 K zu verzeichnende Anstieg der Intensität der Emission bei 542 nm (Abbildung 62, Einschub), woraufhin der typische exponentielle Abfall zu erkennen ist. Eine detektierbare Emission ist bis zu 1200 K zu verzeichnen.

3.4.9 Schlussfolgerungen

Auf Yttriumsilicat basierende Mikrohohlkugeln mit Terbiumdotierung konnten erfolgreich synthetisiert werden. Mittels Rasterelektronenmikroskopie konnte ermittelt werden, dass sphärische Partikel vorlagen, die Durchmesser in der Größenordnung des Expancel-Templats aufwiesen und Wandstärken von weniger als 200 nm hatten. Zudem konnten Poren in den Wänden identifiziert werden. Die maximale Emissionsintensität bei Raumtemperatur wurde für eine 4%-ige Terbiumkonzentration ermittelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden spektroskopische Untersuchungen an Proben mit einem Terbiumgehalt von 6% durchgeführt. Diese zeigten erstaunliche Eigenschaften insofern, als ein Anstieg der Emission bis ca. 700 K verzeichnet werden konnte. Danach fällt die Emission bedingt durch thermisches Quenchen ab, wodurch es erst ab 1200 K zu keiner detektierbaren Emission mehr kommt. Somit handelt es sich bei den hergestellten $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ -Mikrohohlkugeln um

vielversprechende Materialien für die Einzelpartikelspektroskopie im Rahmen der Phosphorthermometrie, welche einen weiten Temperaturbereich abdecken können. Besonders auffällig war die deutliche Änderung der temperaturabhängig gemessenen Emissionsspektren verglichen mit denen der $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ -Mikrohohlkugeln (Kapitel 3.3.11), welchen lediglich eine Emission bis 600 K zeigten. Dies kann vermutlich auf die Oxidation von Tb^{3+} zu Tb^{4+} in Y_2O_3 zurückgeführt werden, die aufgrund der höheren Sauerstoffionenleitfähigkeit von Y_2O_3 bei niedrigeren Temperaturen auftritt.^{184,185}

3.5 Darstellung von Hohlpartikeln mit Aluminium-Precursoren

3.5.1 Synthese und Charakterisierung von Hohlpartikeln aus Aluminiumoxid

Für die Synthese von Aluminiumoxid-Mikrohohlpartikeln wurden 2,5 g des verwendeten Expancel-Templats, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, vorbehandelt und als wässrige Suspension (100 ml) vorgelegt. Zusätzlich wurden 375,1 mg Aluminiumnitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol) in 25 ml vollentsalztem Wasser gelöst und der Templat-Suspension beigelegt. Die Reaktionsmischung wurde nun auf 70 °C erhitzt und eine Lösung, bestehend aus 212 mg Natriumcarbonat (Na_2CO_3 , 2 mmol) und 50 ml VE-Wasser, wurde langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden gerührt, abgekühlt und in einen Scheidetrichter überführt. Nach Separation der Precursorpartikel wurde die Reaktionslösung abgetrennt und die Precursorpartikel dreimal mit je 200 ml VE-Wasser gewaschen. Das Templat mit dem darauf abgeschiedenen Aluminium-Precursor wurde nun mit 100 ml H_2O versetzt und unter vermindertem Druck filtriert. Bevor die gesamte Flüssigkeit entfernt war, wurden 200 ml Ethanol hinzugegeben. Bevor ebenfalls das gesamte Ethanol abfiltriert war, wurden 200 ml Diethylether beigegeben und die Partikel zur Trockene filtriert. Dadurch wurde ein weiß-gelbliches Pulver erhalten. Dieses wurde in Korundtiegel überführt, mit einer Heizrate von $4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 500 °C erhitzt und vier Stunden an Luft thermisch behandelt. Danach erfolgte eine vierstündige Kalzinierung bei 1100°C (Heizrate: $4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Bei dem so erhaltenen Produkt handelte es sich um ein weißes Pulver mit sehr geringer Dichte. Die Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht (Abbildung 63) und die Reflexe konnten denen von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund) zugeordnet werden. Jedoch konnte zusätzlich eine Fremdphase identifiziert werden, deren Reflexe (gekennzeichnet mit Sternen) mit denen von MgAl_2O_4 übereinstimmen.

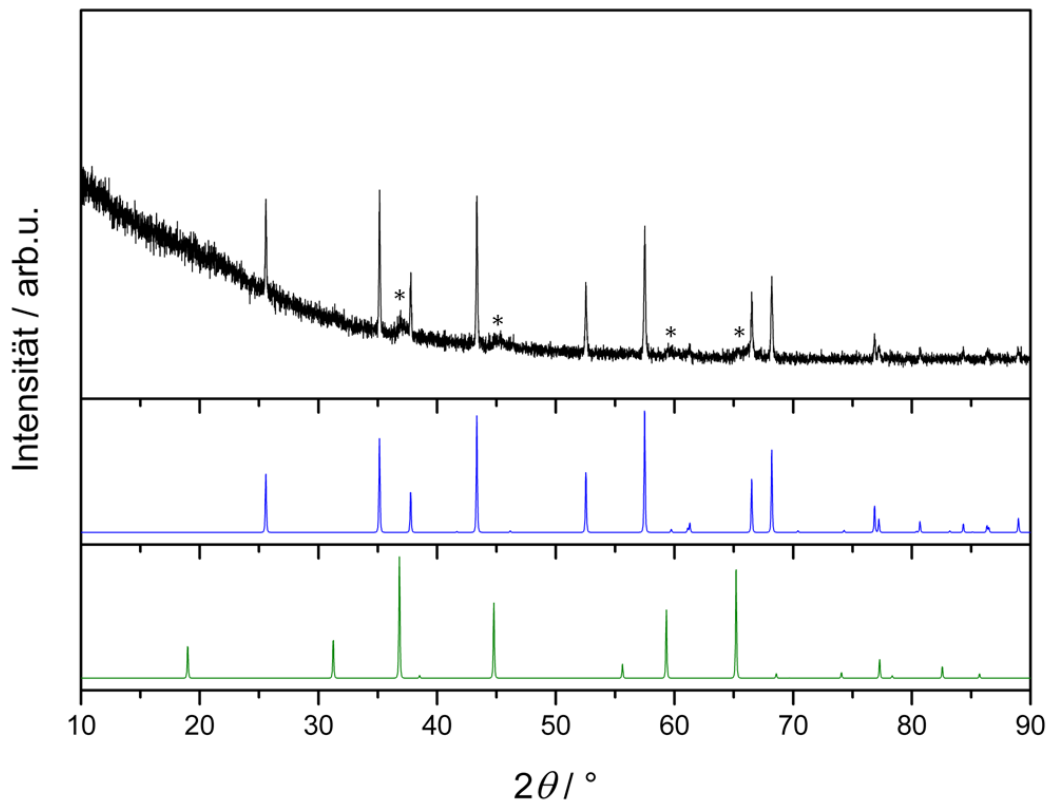


Abbildung 63: Röntgenpulverdiffraktogramm von Al_2O_3 (schwarz). Darunter sind die theoretischen Diffraktogramme von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (blau)¹⁸⁶ und MgAl_2O_4 (grün)¹⁸⁷ aufgetragen.

Die Al_2O_3 -Proben wurden mittels EDX untersucht. Dabei konnte eine Magnesiumverunreinigung von ca. 3,3% detektiert werden. Es wurde vermutet, dass diese in einer geringfügigen Verunreinigung der Edukte begründet lagen. Mittels EDX-Untersuchungen konnten jedoch keine Magnesiumverunreinigungen in den Edukten festgestellt werden. Ein Vorliegen von Magnesiumverunreinigungen unterhalb der Nachweisgrenze ($\sim 1\%$)^{188,189} kann nicht ausgeschlossen werden.

3.5.2 Elektronenmikroskopie an Al_2O_3 -Partikeln

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Aluminiumoxid-Mikrohohlpartikel erfolgten am REM. Eine Übersicht der Probenmorphologie ist in Abbildung 64 gezeigt.

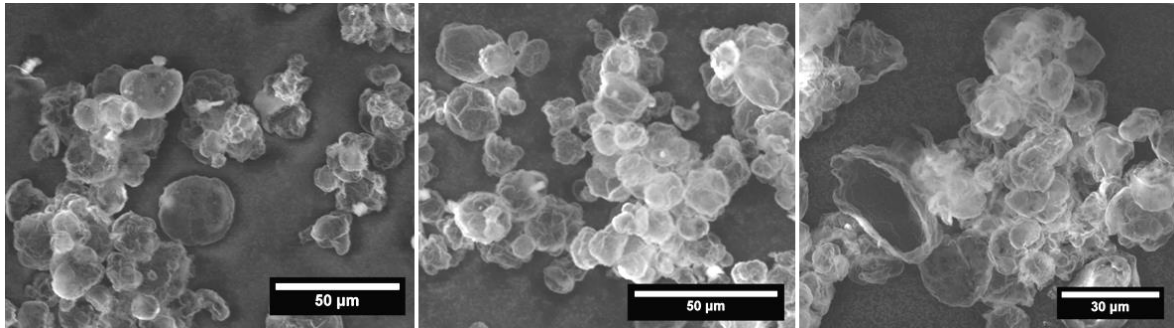


Abbildung 64: REM-Aufnahmen der Al_2O_3 -Mikrohohlpartikel.

Es liegen rundliche Partikel vor, deren Inneres anhand einzelner zerbrochener Teilchen als hohl identifiziert werden konnte. Jedoch erscheinen die Partikel nicht besonders sphärisch, besonders im Vergleich mit den synthetisierten Y_2O_3 -Mikrohohlkugeln. Außerdem sind die Al_2O_3 -Mikrohohlpartikel teilweise leicht agglomeriert.

3.5.3 Schlussfolgerungen

Die Synthese von Hohlpartikeln aus Aluminiumoxid kann nicht über die beschriebene Synthese mittels Zersetzung von Harnstoff erfolgen. Grund dafür ist, dass das entstehende Aluminiumhydroxid zu einer starken Agglomeration der beschichteten Precursorpartikel und nach thermischer Behandlung zu einem zusammengesinterten Volumenmaterial führt. Daher muss die Abscheidung auf anderem Weg geschehen. Deshalb wurde Natriumcarbonat verwendet, da hierdurch AlOOH gebildet wird, welches weniger agglomeriert. Leider mussten geringfügige Verunreinigung der Proben mit Magnesium ($\sim 3,3\%$) verzeichnet werden. Der Ursprung konnten jedoch nicht identifiziert werden, da mittels EDX keine signifikante Magnesiumverunreinigung ($> 1\%$) der Edukte festgestellt werden konnten. Es wird vermutet, dass es aufgrund der Fällungsreaktionen mit Na_2CO_3 zu einer Anreicherung im Produkt kam. Dennoch kann die Synthese von Al_2O_3 -Mikrohohlpartikeln als erfolgreich bezeichnet werden. Somit ist eine Basis zur Herstellung von keramischen, Aluminium-beinhaltenden Leuchtstoffen in Form von mikroskaligen Hohlpartikeln geschaffen worden. Dementsprechend können Versuche z.B. zur Herstellung von dotierten YAG- oder BAM-Leuchtstoffen auf diese Weise durchgeführt werden.

3.5.4 Synthese und Charakterisierung von Hohlpartikeln bestehend aus Yttrium-Aluminium-Granat dotiert mit Europium

Für die Synthese von Europium-dotiertem Yttrium-Aluminium-Granat ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$) wurden 2,5 g Expancel-Templat in 150 ml 5 M Natronlauge bei 70 °C eine Stunde gerührt, neutral gewaschen und als wässrige Suspension (125 ml) vorgelegt. Dann wurden 136,4 mg Yttriumnitrat ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,356 mmol), 22,3 mg Europiumnitrat ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,019 mmol) und 234,5 mg Aluminiumnitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0,625 mmol) in 30 ml vollentsalztem Wasser gelöst und der Templatsuspension beigelegt. Die Reaktionsmischung wurde auf 70 °C erhitzt. Eine Lösung, bestehend aus 212 mg Natriumcarbonat (Na_2CO_3 , 2 mmol) und 50 ml VE-Wasser wurde langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde fünf Stunden gerührt, abgekühlt und in einen Scheidetrichter überführt. Die separierten Precursorpartikel wurden von der übrigen Reaktionslösung getrennt und dreimal mit je 200 ml VE-Wasser aufgeschlämmt. Das Templat mit dem darauf abgeschiedenen Aluminium-Precursor wurde mit 100 ml H_2O versetzt und unter vermindertem Druck filtriert. Bevor das komplette VE-Wasser entfernt war, wurden 200 ml Ethanol hinzugegeben. Die Partikel wurden nahezu zur Trockene filtriert. Dann wurden 200 ml Diethylether zugegeben und die Partikel zur Trockene filtriert. Dadurch wurde ein weiß-gelbliches Pulver erhalten. Dieses wurde in Korundtiegel überführt, mit einer Heizrate von $4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 500 °C erhitzt und vier Stunden an Luft thermisch behandelt. Danach erfolgte eine vierstündige Kalzinierung bei 1200 °C an Luft (Heizrate: $4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Bei dem so erhaltenen Produkt handelte es sich um ein weißes Pulver mit sehr geringer Dichte, das bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) eine rote Emission zeigte. Die Analyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ist in Abbildung 65 gezeigt. Das mittels Rietveld-Methode auf Basis des literaturbekannten¹⁹⁰ Strukturmodells berechnete Diffraktogramm stimmt gut mit dem gemessenen überein. Somit konnte das Vorliegen von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ bestätigt werden. Aufgrund der Dotierung mit Europium sind die Reflexe geringfügig zu kleineren 2θ -Werten verschoben. Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}_{5\%}$.

Summenformel	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}_{5\%}$	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}^{190}$
Raumgruppe	$la\bar{3}d$	$la\bar{3}d$
Gitterparameter / pm	$a = 1201,48(3)$	$a = 1200,03(14)$
Elementarzellvolumen / \AA^3	1734,4(1)	1728,13
Nullpunktverschiebung / 2θ	-0,051(1)	
Ordnung der Untergrundfunktion	12	
Anzahl verfeinerter Parameter	19	
R_p	4,97	
R_{wp}	6,47	
R_{exp}	6,88	
GOF	0,94	

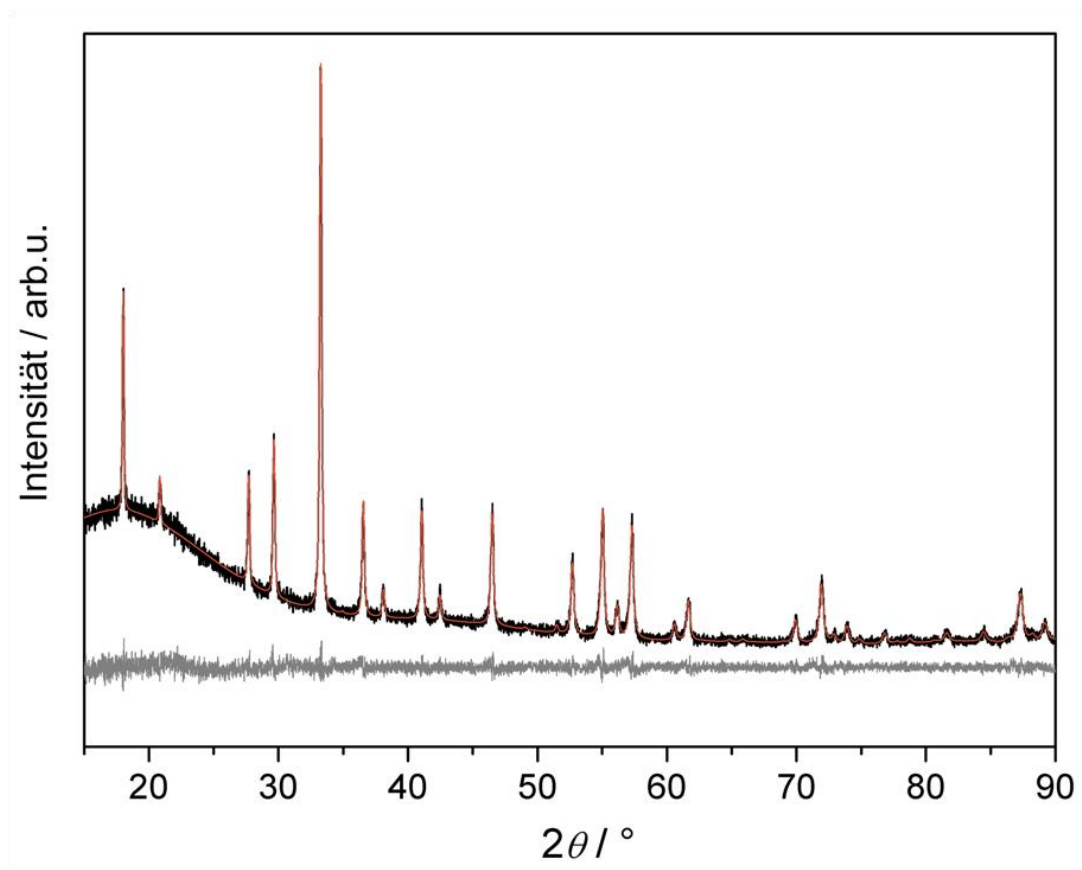


Abbildung 65: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von YAG:Eu_{5%}-Mikrohohlkugeln (schwarz), mit auf Basis des literaturbekannten¹⁹⁰ Strukturmodells berechneten (Rietveld-Methode) Diffraktogramms (orange), darunter Differenzkurve (grau).

3.5.5 Elektronenmikroskopie an YAG:Eu-Partikeln

Durch Elektronenmikroskopie konnte gezeigt werden, dass es sich um Mikrohohlpartikel handelte. Diese zeigten nicht die glatte, einheitliche Form, wie sie bei den $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln zu sehen war (Kapitel 3.3.2). Der hohle Charakter ist anhand von beschädigten Partikeln zu erkennen. In Abbildung 66 sind repräsentative Aufnahmen der Proben gezeigt.

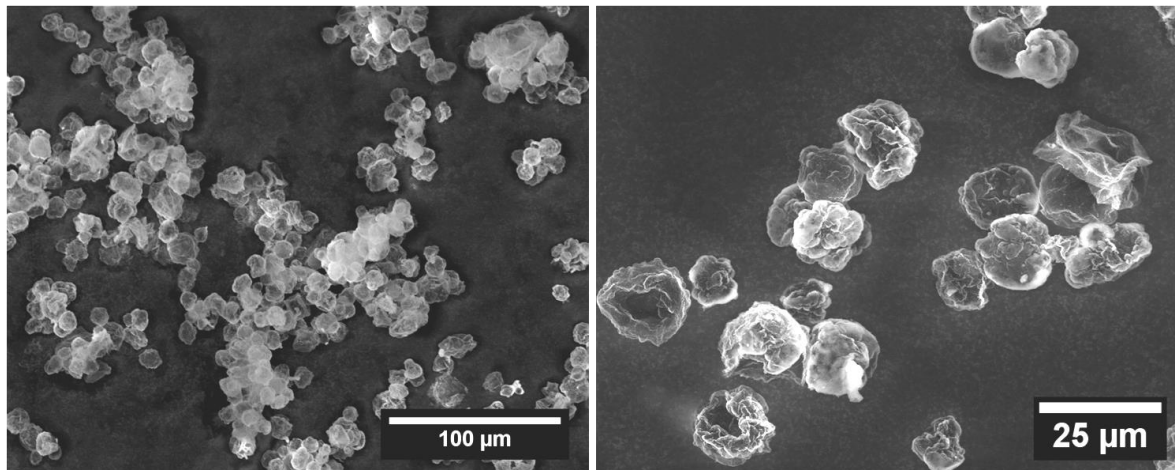


Abbildung 66: REM-Übersichtsaufnahme von YAG:Eu_{5%} (links) und HREM-Aufnahme bei erhöhter Vergrößerung inklusive beschädigter Hohlpartikel (rechts).

Außerdem ist zu sehen, dass die gesamte Probe aus Mikrohohlpartikeln besteht und diese nur selten agglomeriert vorliegen. Hinzu kommt, dass EDX-Analysen an komprimierten Partikeln das molare Verhältnis der Metalle von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Eu}_{5\%}$ im Rahmen des Fehlers bestätigen konnten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Ergebnisse der EDX-Analysen an $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Eu}_{5\%}$.

	$n_{\text{EDX}}(\text{Al}) /$ mol-%	$n_{\text{EDX}}(\text{Y}) /$ mol-%	$n_{\text{EDX}}(\text{Eu}) /$ mol-%	$n_{\text{EDX}}(\text{Eu}) /$ ($n_{\text{EDX}}(\text{Y}) + n_{\text{EDX}}(\text{Eu})$)
	61,42	36,98	1,60	0,041
	65,45	33,04	1,50	0,043
	61,99	36,16	1,85	0,049
	63,98	34,37	1,64	0,046
Mittelwert	63,21	35,14	1,65	0,045
Standardabweichung	1,85	1,77	0,15	0,003

3.5.6 Schlussfolgerungen

Erstmalig konnten mikroskalige YAG:Eu-Hohlpartikel mit großen Durchmessern ($\sim 20\ \mu\text{m}$, Abbildung 66) synthetisiert werden. Die bisherige Literatur umfasst lediglich die Synthese von Hohlpartikeln mit sehr geringem Durchmesser ($< 1\ \mu\text{m}$).¹⁵¹ Diese in der Literatur beschriebenen Hohlpartikel besitzen zwar bereits Vorteile verglichen mit Vollpartikeln, z.B. eine geringere Dichte und daraus resultierende Materialersparnis, erfüllen jedoch nicht alle gewünschten Bedingungen, wie z.B. ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis, das für die Anwendung im Bereich der Einzelpartikelspektroskopie in der Gasphase von entscheidender Bedeutung ist.^{9,41,175,191} Die hier beschriebenen YAG:Eu-Mikrohohlpartikel könnten diese Bedingungen erfüllen und somit für thermometrische Messungen geeignet sein.

3.6 Weitere Hohlpartikel für Lumineszenz und Katalyse

3.6.1 Umwandlung von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ zu mit Europium dotiertem Yttriumoxidsulfid

3.6.1.1 Substitution von Sauerstoff durch Schwefel in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$

Um Sauerstoff in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ durch Schwefel zu substituieren, muss eine schwefelhaltige Atmosphäre bei erhöhter Temperatur geschaffen werden. Dafür wurden 30 mg der zuvor synthetisierten $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln auf der einen Seite und 90 mg Schwefel auf der anderen Seite eines Korundschiffchens vorgelegt. Dieses wurde in eine Halbampulle aus Quarzglas eingebracht, welche mit einer weiteren, mit 2 g Kohlenstoff befüllten, Quarzglashalbampulle verschlossen wurde. Das Reaktionsgefäß wurde in einem Rohrofen mit Gaseinleitung während des Erhitzens mit Argon umströmt. Für die thermische Behandlung wurde die Temperatur mit einer Heizrate von $4\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 1000 °C erhitzt und ein bis zwei Stunden gehalten. Eine schematische Zeichnung des beschriebenen Reaktionsgefäßes ist in Abbildung 67 gezeigt.

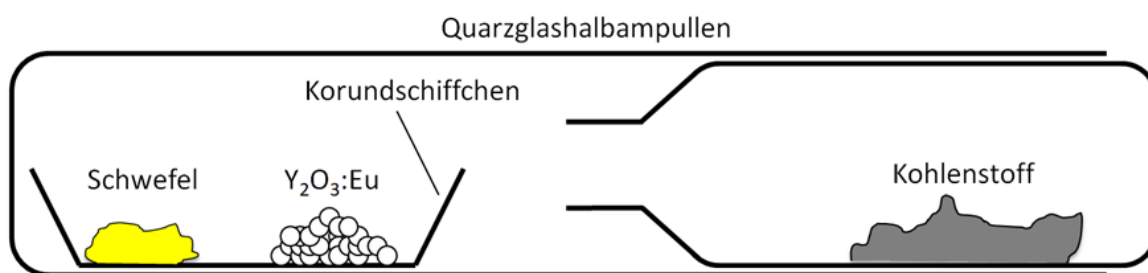


Abbildung 67: Reaktionsgefäß zur Bildung einer schwefelhaltigen Atmosphäre für die Substitution von Sauerstoff durch Schwefel in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln.

Durch Variation der Reaktionszeit konnte die Menge des substituierten Sauerstoffs in der Probe gesteuert werden. Auf diese Weise konnten unterschiedliche Produktzusammensetzungen erzielt werden. Beträgt die Reaktionszeit eine Stunde, so kann $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ hergestellt werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 68 dargestellt. Es passt gut mit dem mittels Rietveld-Methode auf Basis der literaturbekannten^{192,193} Strukturmodelle berechneten Diffraktogramm überein. Die bestimmten Vergrößerungen der Elementarzellvolumina lassen sich durch die vorliegende Europiumdotierung begründen. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

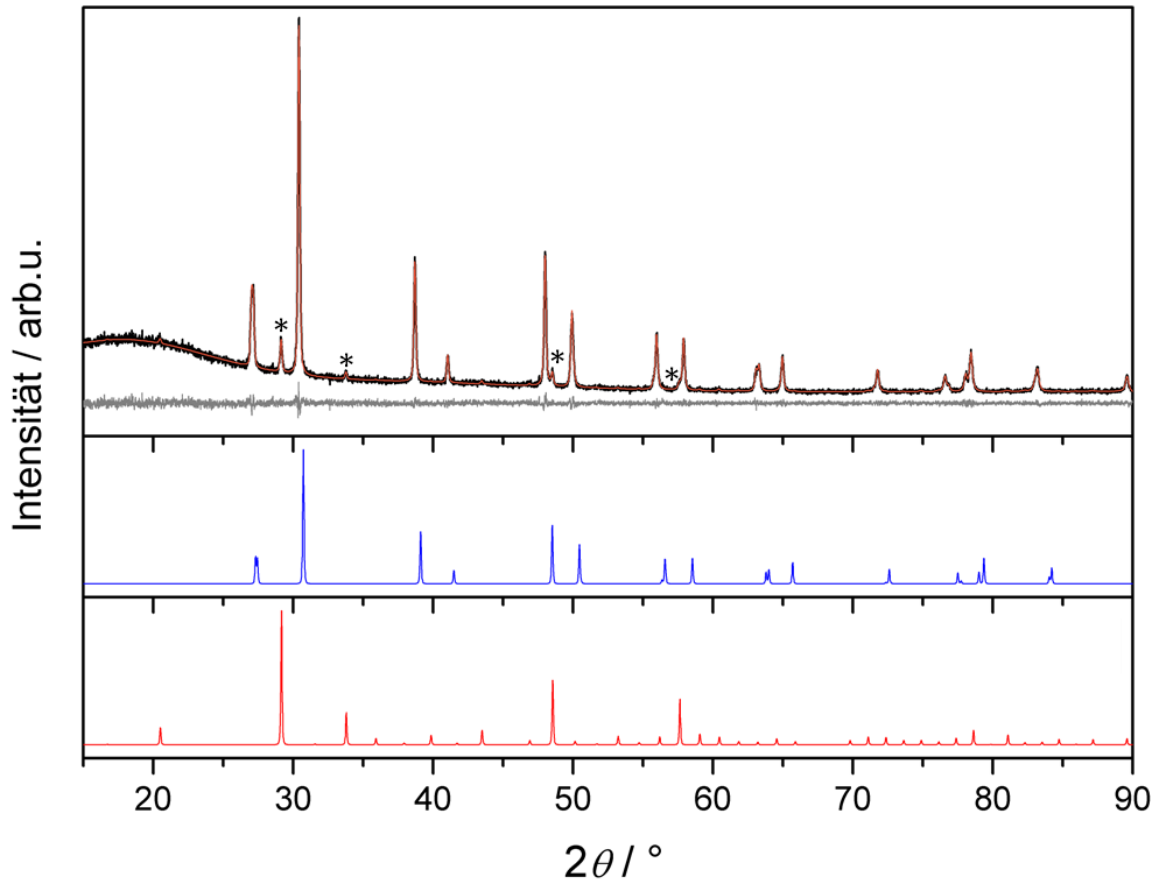


Abbildung 68: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von Y₂O₂S:Eu und Y₂O₃. (schwarz) mit berechnetem Diffraktogramm (Rietveld-Methode, orange), darunter Differenzkurve (grau). Theoretische Diffraktogramme von Y₂O₂S (blau)¹⁹² und Y₂O₃ (rot).¹⁹³ Die mit Sternen gekennzeichneten Reflexe können Y₂O₃ zugeordnet werden.

Tabelle 19: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung des Pulverdiffraktogramms mit berechnetem Phasenanteil des Produktes der Sulfurierung von Y₂O₃:Eu_{8%}.

Summenformel	Y ₂ O ₂ S:Eu _{8%}	Y ₂ O ₃ :Eu	Y ₂ O ₂ S ¹⁹²	Y ₂ O ₃ ¹⁹³
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$	$Ia\bar{3}$	$P\bar{3}m1$	$Ia\bar{3}$
Gitterparameter / pm	$a = 378,64(1)$ $c = 658,97(2)$	$a = 1060,42(6)$	$a = 375,0$ $c = 652,5$	$a = 1060,0(1)$
Elementarzellvolumen / Å ³	81,82(1)	1192,45(19)	79,46	1191,02
Phasenanteil	92,5%	7,5%		
Nullpunktverschiebung / 2θ	-0,0133(8)			
Ordnung der Untergrundfunktion	12			
Anzahl verfeinerter Parameter	20	19		
R _p	5,06			
R _{wp}	6,65			
R _{exp}	6,80			
GOF	0,98			

Jedoch lag neben der Yttriumoxidsulfidphase noch eine Nebenphase, in Abbildung 68 gekennzeichnet mit Sternen, vor. Dabei handelte es sich um Y_2O_3 und es konnte ein Phasenanteil von 7,5% mittels Rietveld-Methode ermittelt werden (Tabelle 19). Das Vorliegen von Y_2O_3 deutet darauf hin, dass die eingesetzten Y_2O_3 :Eu-Mikrohohlpartikel bei einstündiger Reaktionszeit nicht vollständig umgewandelt wurden. Daher wurde in der Folge eine Reaktionszeit von zwei Stunden bei 1000 °C gewählt. Das aufgenommene Diffraktogramm der erhaltenen Probe ist in Abbildung 69 dargestellt.

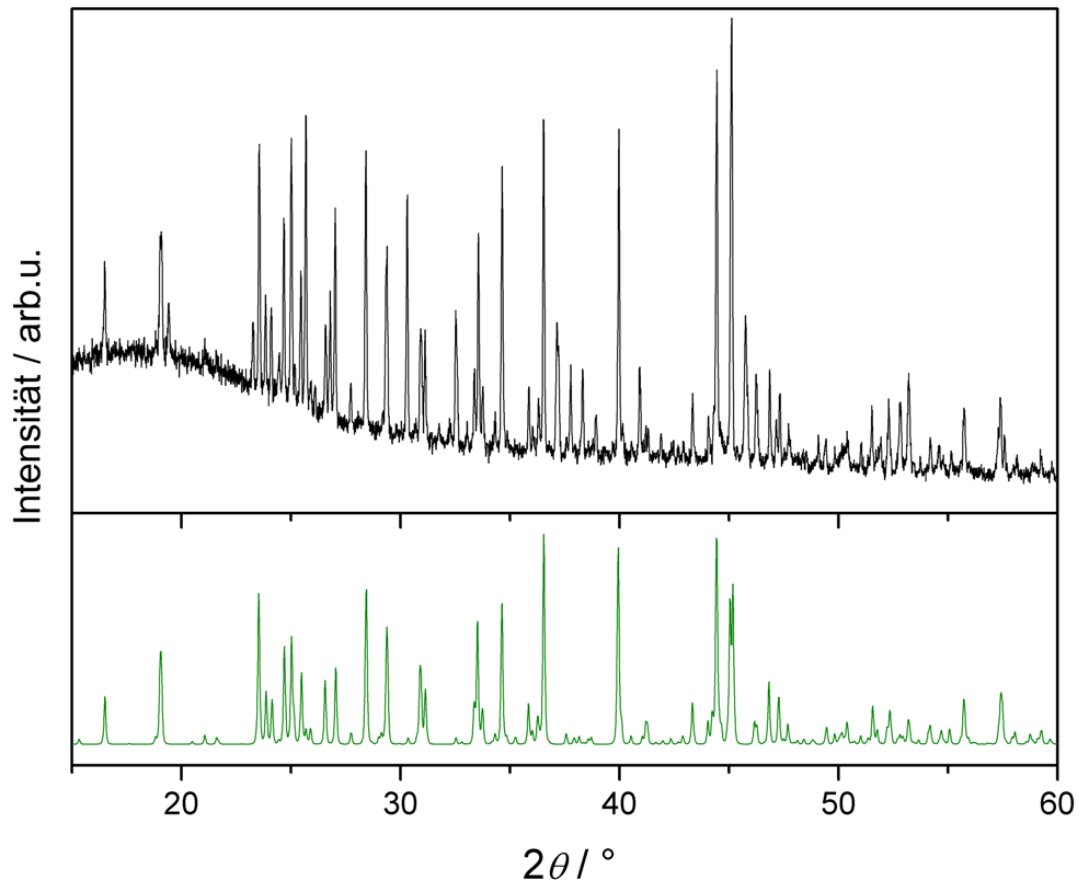


Abbildung 69: Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktes der Sulfurierung von Y_2O_3 :Eu-Mikrohohlkugeln nach zwei Stunden Reaktionszeit (schwarz) und theoretisches Diffraktogramm von Y_2S_3 (grün).¹⁹⁴

Durch die Verdopplung der Reaktionszeit wurde Sauerstoff in Y_2O_3 :Eu vollkommen durch Schwefel ersetzt und es konnte Y_2S_3 erhalten werden. Dabei wurden jedoch auch Nebenphasen erzeugt, für welche die Reflexe nicht zugeordnet werden konnten.

Bei der Yttriumoxidsulfid beinhaltenden Probe handelt es sich um ein weißes Pulver, welches in UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) eine starke rote Emission zeigt. Die Yttriumsulfid beinhaltende Probe ist rot-orange im Tageslicht und es kann keine erkennbare Emission durch UV-Bestrahlung ($\lambda = 254 \text{ nm}$ bzw. 365 nm) verzeichnet werden. Beide Proben haben eine geringe Dichte.

3.6.1.2 Elektronenmikroskopie an mit Schwefel umgesetzten Partikeln

Die schwefelhaltigen Proben wurden mittels REM untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Substitution von Sauerstoff unter Erhalt der Morphologie stattgefunden hatte, also weiterhin Mikrohohlkugeln vorlagen. Aufnahmen von $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ sind in Abbildung 70 gezeigt.

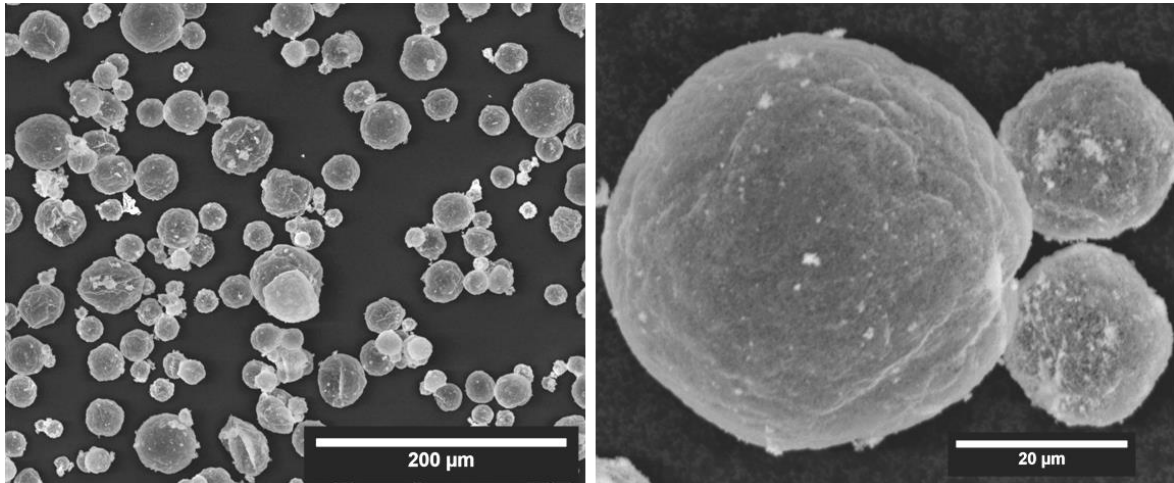


Abbildung 70: REM-Aufnahmen von $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ -Mikrohohlpartikeln bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ -Partikel liegen weitestgehend unbeschädigt vor. Sie sind sphärisch und anhand einzelner beschädigter Partikel kann der hohle Charakter ermittelt werden.

Auch im Falle von Y_2S_3 erfolgte eine Substitution von Sauerstoff durch Schwefel unter Erhalt der Morphologie (Abbildung 71). Das heißt, auch diese Proben lagen in Form von Mikrohohlpartikeln vor. Jedoch wiesen sie deutlich größere Poren verglichen mit den vorgelegten Y_2O_3 -Mikrohohlpartikeln auf, was bereits bei geringer Vergrößerung in den angefertigten REM Aufnahmen zu erkennen ist (Abbildung 71, rechts).

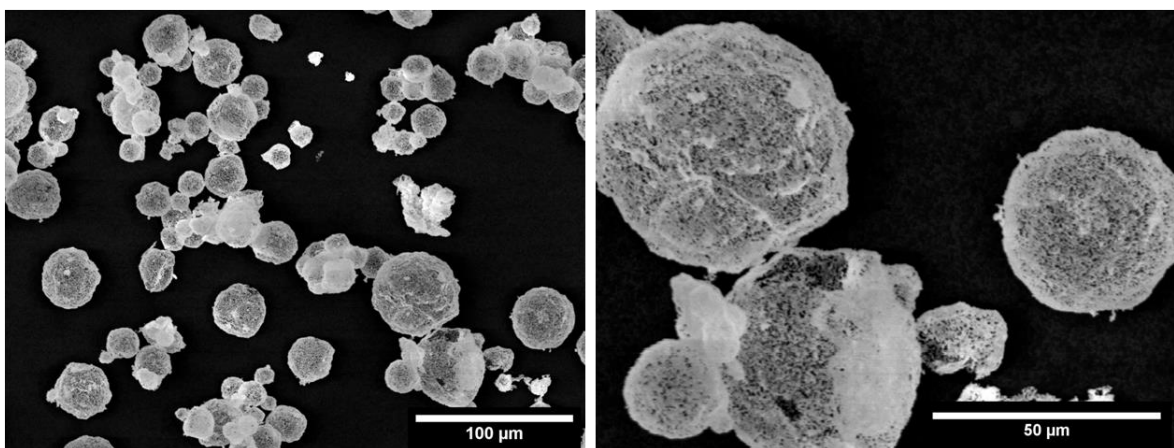


Abbildung 71: REM-Aufnahmen von Y_2S_3 -Mikrohohlpartikeln bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

3.6.1.3 Schlussfolgerungen

Die topochemische Umwandlung von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlpartikeln zu aus Yttriumoxidsulfid bzw. Yttriumsulfid bestehenden Partikeln konnte erfolgreich durchgeführt werden. Dabei wurde die sphärische Mikrostruktur erhalten und es konnten nur geringe Veränderungen der Morphologie im Vergleich zu den eingesetzten Hohlpartikeln verzeichnet werden. Dadurch konnten erheblich größere Hohlpartikel im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen ($<1\ \mu\text{m}$, siehe Kapitel 3.1.2.5) erzielt werden. Außerdem trat eine intensiv rote Emission im Falle der $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ -Mikrohohlpartikel bei Bestrahlung mittels UV-Licht ($\lambda = 254\ \text{nm}$) auf. Somit ist es möglich, Mikrohohlpartikel zu sulfurieren und vielversprechende Leuchtstoffe herzustellen. Von besonderem Vorteil ist dabei der Erhalt der Morphologie, wodurch im Voraus maßgeschneiderte Partikelformen zielgerichtet hergestellt und erhalten werden können.

3.6.2 Darstellung von Mikrohohlpartikeln aus Bariumsilicat

3.6.2.1 Synthese und Charakterisierung von Hohlpartikeln bestehend aus $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Synthesen wurden für die Herstellung der Bariumsilicat-Mikrohohlpartikel die in Kapitel 3.2 vorgestellten SiO_2 -Vollpartikel (*EPRUI-Si-30*, Firma *EPRUI Nanoparticles & Microspheres*) als Templat verwendet. Dafür wurden 60 mg (1 mmol) SiO_2 in 100 ml VE-Wasser suspendiert und mit 496,6 mg (1,9 mmol) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ sowie mit 44,6 mg (0,1 mmol) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde gerührt, auf 90 °C erhitzt und es wurden langsam 6 g Harnstoff, gelöst in 50 ml VE-Wasser, über einen Tropftrichter hinzugetropft. Nach dreistündiger Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung in ein Becherglas überführt. Die überstehende Reaktionslösung wurde nach Absetzen der Silicatpartikel dekantiert. Die Partikel wurden jeweils dreimal in 100 ml VE-Wasser, Ethanol und Diethylether suspendiert und dekantiert. Daraufhin wurden die beschichteten Partikel in Korundschiffchen überführt, mit einer Heizrate von 4 K·min⁻¹ auf 1000 °C erhitzt und eine Stunde an Luft sowie drei Stunden in Formiergas thermisch behandelt. Die erhaltenen Partikel zeigten eine intensiv grüne Emission durch UV-Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm. Eine Charakterisierung erfolgte anhand von Röntgenpulverdiffraktometrie. Ein Diffraktogramm der $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}_{5\%}$ -Proben ist in Abbildung 72 dargestellt. Das mittels Rietveld-Methode auf Basis des literaturbekannten¹⁹⁵ Strukturmodells berechnete Diffraktogramm stimmt gut mit dem gemessenen überein. Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Somit konnte das Vorliegen von kristallinem Ba_2SiO_4 bestätigt werden.

Tabelle 20: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}_{5\%}$.

Summenformel	$\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}_{5\%}$	Ba_2SiO_4 ¹⁹⁵
Raumgruppe	<i>Pmcn</i>	<i>Pmcn</i>
Gitterparameter / pm	$a = 580,37(5)$ $b = 1016,85(8)$ $c = 747,95(6)$	$a = 581,01(1)$ $b = 1021,69(1)$ $c = 750,59(1)$
Elementarzellvolumen / Å ³	441,41(6)	445,56
Nullpunktsverschiebung / 2θ	-0,014(1)	
Ordnung der Untergrundfunktion	12	
Anzahl verfeinerter Parameter	21	
R_p	8,31	
R_{wp}	10,94	
R_{exp}	11,95	
GOF	0,92	

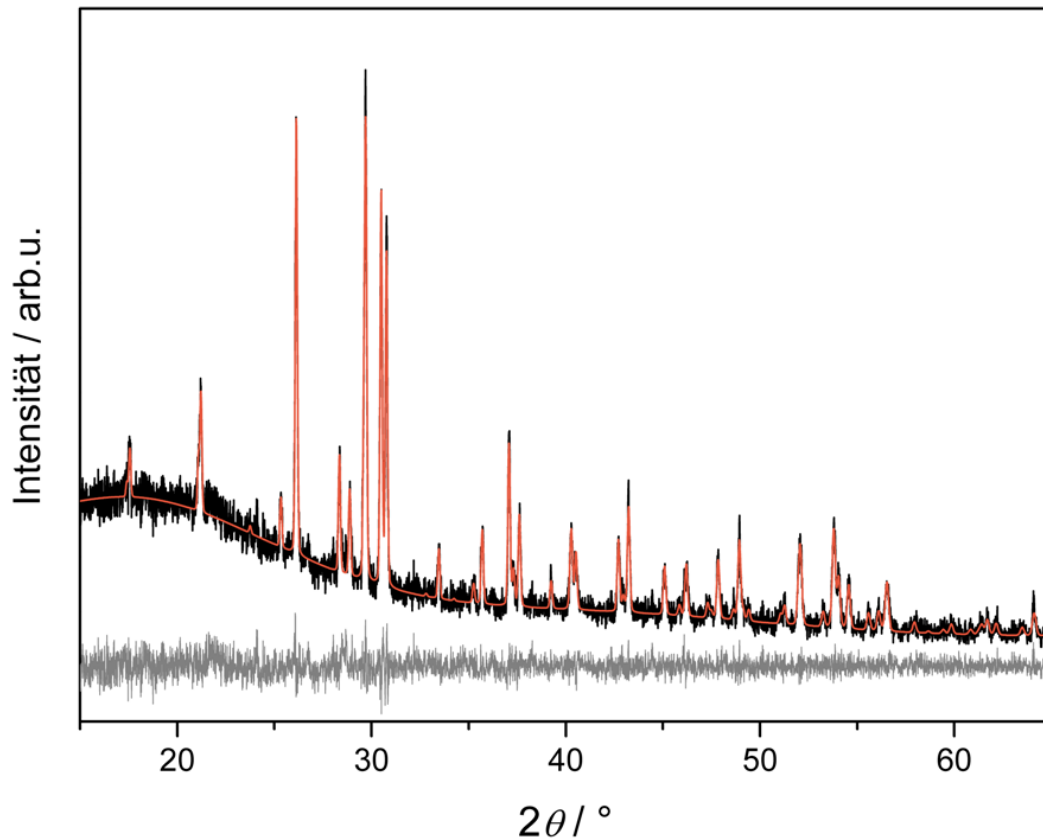


Abbildung 72: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}_{5\%}$ -Mikrohohlkugeln (schwarz), mit auf Basis des literaturbekannten¹⁹⁵ Strukturmodells berechneten Diffraktogramms (Rietveld-Methode, orange), darunter Differenzkurve (grau).

3.6.2.2 Elektronenmikroskopie an $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$ -Partikeln

Die mittels SiO_2 -Templaten synthetisierten Bariumsilicat-Partikel wurden im HREM untersucht (Abbildung 73). Sie zeigten einen sphärischen Habitus, der dem des Templats entsprach (siehe Kapitel 3.2). Die intakten Partikel zeigten eine geringe Dispersität. Durch ausmessen einiger Partikel anhand der HREM-Aufnahmen konnte ein Durchmesser von ca. $30\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt werden. Im Vergleich zu den SiO_2 -Mikrosphären hatte sich die Morphologie der Oberfläche der einzelnen Partikel deutlich verändert. Dies konnte insbesondere anhand der veränderten Form der Kristallite und der rauerer Oberfläche festgestellt werden. Aufnahmen der hergestellten Bariumsilicatpartikel sind in Abbildung 73 gezeigt.

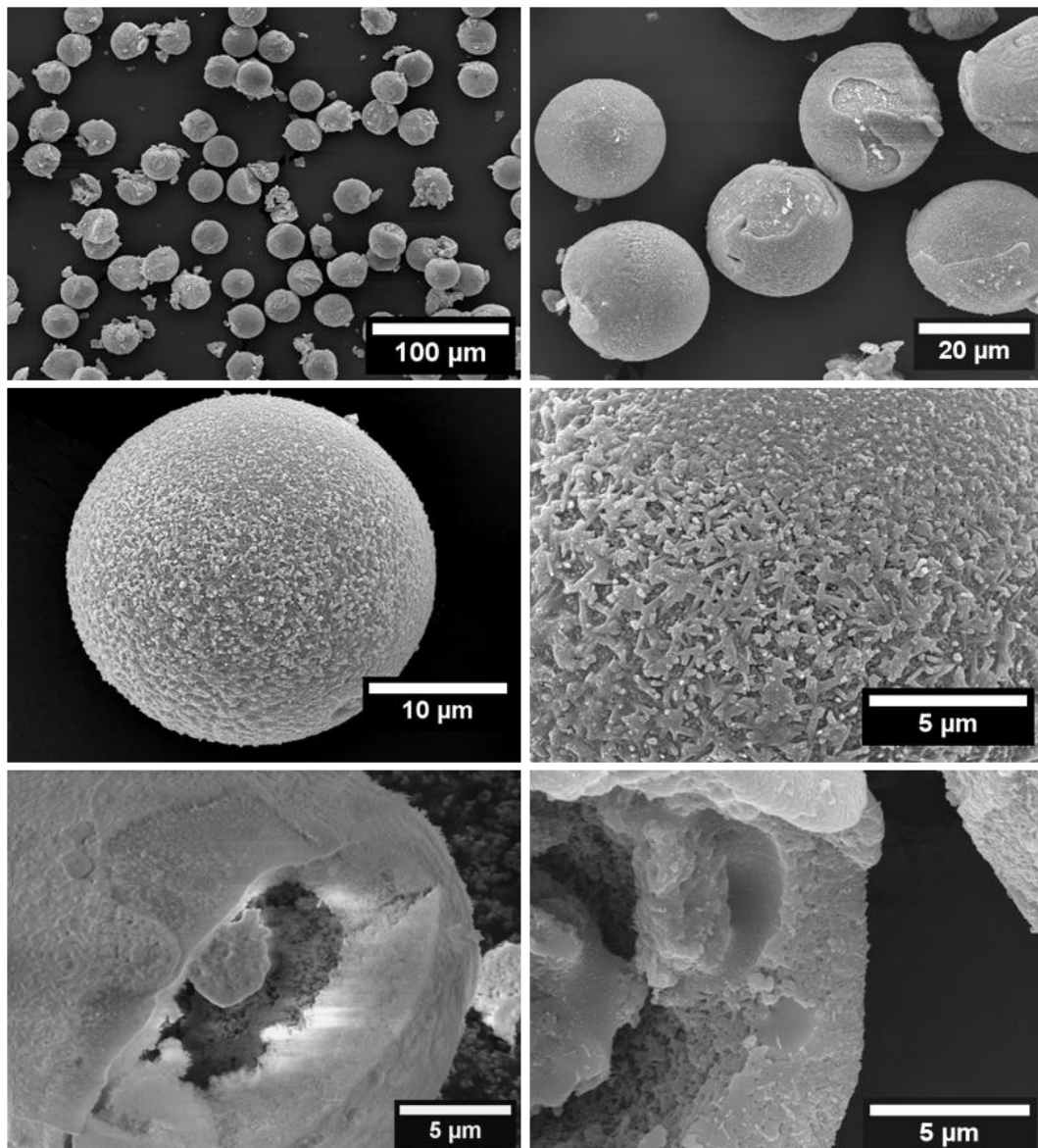


Abbildung 73: HREM-Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen zur Darstellung der Morphologie der $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$ -Partikel.

Anhand einzelner beschädigter Partikel konnte ermittelt werden, dass das Innere der Kugeln hohl ist. Um dies genauer zu bestimmen, wurden ausgewählte Proben vor der Untersuchung verrieben, wodurch eine Vielzahl von beschädigten Partikeln erzeugt wurde. Diese Partikel wiesen durchgängig einen hohlen Charakter und eine Wandstärke von ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ auf, was anhand von HREM-Aufnahmen gemessen wurde (Abbildung 73, unten).

3.6.2.3 Schlussfolgerungen

SiO₂-Mikrokugeln als formgebendes Templat konnten erfolgreich verwendet werden. Gleichzeitig dienten die Silicatpartikel als Siliciumquelle zur Bildung von Bariumsilicat. Auf diese Weise war es möglich, mikroskalige, monodisperse Ba₂SiO₄:Eu-Partikel mit einem Durchmesser von ca. 30 µm zu synthetisieren. Die Bildung des Hohlraums innerhalb der Partikel kann auf folgende Effekte zurückgeführt werden: Im Inneren der industriell hergestellten Template liegt SiO₂ amorph vor. Durch die thermische Behandlung findet eine Diffusion in Richtung der Oberfläche, gefolgt von der Reaktion mit den aufgetragenen Precursorpartikeln, statt. Demzufolge bilden sich dickwandige, mikroskalige Hohlpartikel. Diese sind für mögliche Anwendungsgebiete wie die Thermometrie in schnellen bzw. turbulenten Gasströmen insbesondere aufgrund der resultierenden deutlichen Erhöhung der Stabilität besonders interessant.

3.6.3 Darstellung kristalliner Cer(IV)- und Cer(III)oxid-Mikrohohlpartikel

3.6.3.1 Stand der Literatur

Die Literatur zur Synthese und Verwendung von CeO_2 ist umfangreich und umfasst viele Anwendungsgebiete, insbesondere im Rahmen der Katalyse. Daher wurde Cer(IV)oxid bereits früher in verschiedensten Formen und Größen hergestellt.^{196–199} CeO_2 kristallisiert im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Die zugehörige Struktur ist in Abbildung 74 dargestellt.

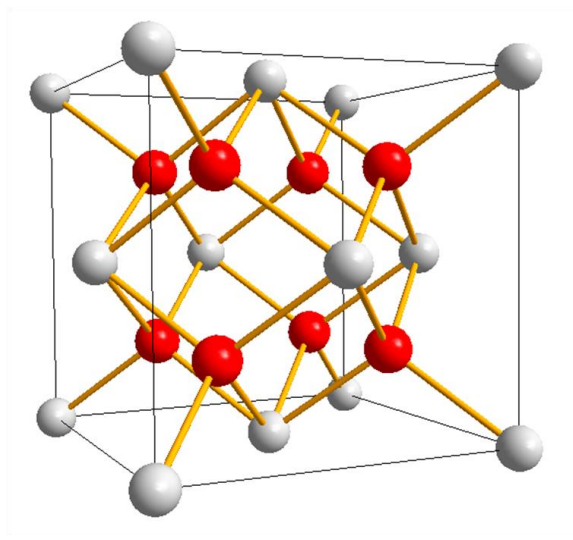


Abbildung 74: Struktur von CeO_2 im kubischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Ce: grau, O: rot).

Neben diversen porösen Volumenmaterialien und Nanopartikeln ist die Synthese von mikro- und nanostrukturiertem CeO_2 mit Hohlräumen von besonderem Interesse. DONG *et al.* haben zum Beispiel hohle CeO_2 -Nanofasern mittels Elektrosponnen hergestellt. Dafür wurden Polymer/Nitrat-Lösungen verwendet und durch thermische Behandlung in Form von Fasern mit Durchmessern zwischen 300 nm und 1 μm erhalten.²⁰⁰ Außerdem konnten THOMAS *et al.* durch hydrothermale Syntheseroute poröse, sphärische Hohlpartikel aus CeO_2 mit einem Durchmesser von ca. 1 μm herstellen.⁸⁶ Des Weiteren wurden bereits sphärische Template, wie SiO_2 - oder PS-Mikrokugeln, zur Formgebung verwendet. CARUSO *et al.* imprägnierten beispielsweise poröse PS-Partikel mit Cer(IV)oxid-Nanopartikeln, was beim Kalzinieren zur Bildung von porösen Mikrohohlpartikeln mit einem Durchmesser von 6 μm führte.²⁰¹ STUCKY *et al.* stellten SiO_2 -Partikel mittels des Stöber-Prozesses her und beschichteten diese auf solvothermale Weg. Eine anschließende Behandlung mit NaOH-Lösung führte zur Entfernung des Templates und zur Bildung poröser CeO_2 -Mikrohohlpartikel mit Durchmessern von ca. 500 nm und großen BET-Oberflächen.²⁰² Somit sind Synthesen

hohler, poröser CeO_2 -Partikel bekannt, welche jedoch insbesondere mikroskalige Größenbereiche nur geringfügig abdecken.

Von besonderem Interesse für diverse katalytische Prozesse ist zudem die Reduzierbarkeit von CeO_2 zu Ce_2O_3 , welche oftmals *in situ* stattfindet. Dazu wurde eine neue Synthesemethode von HAMM *et al.* entwickelt.²⁰³ Hierbei wurde CeO_2 mit elementarem Ce zu Ce_2O_3 umgesetzt. Es kristallisiert im trigonalen Kristallsystem (Abbildung 75).

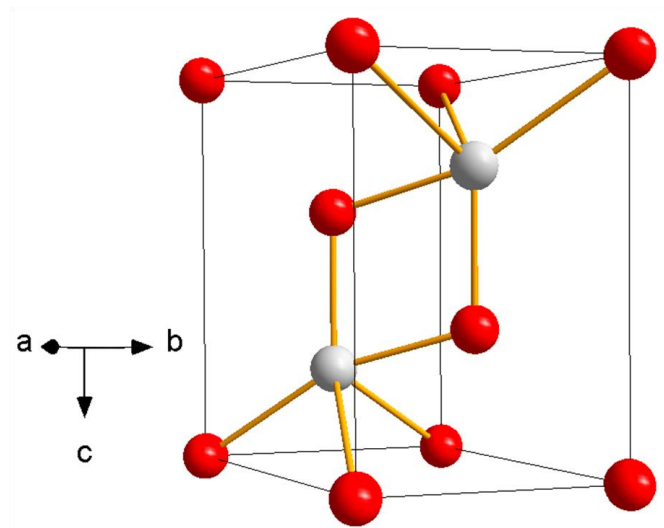


Abbildung 75: Struktur von Ce_2O_3 im trigonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Ce: grau, O: rot).

Außerdem wurde aufgrund der durchgeführten Experimente vermutet, dass Ce_2O_3 auch im kubischen Kristallsystem kristallisieren kann und somit eine Phase mit der Struktur von kubischem La_2O_3 , gezeigt in Abbildung 76, existiert.²⁰⁴

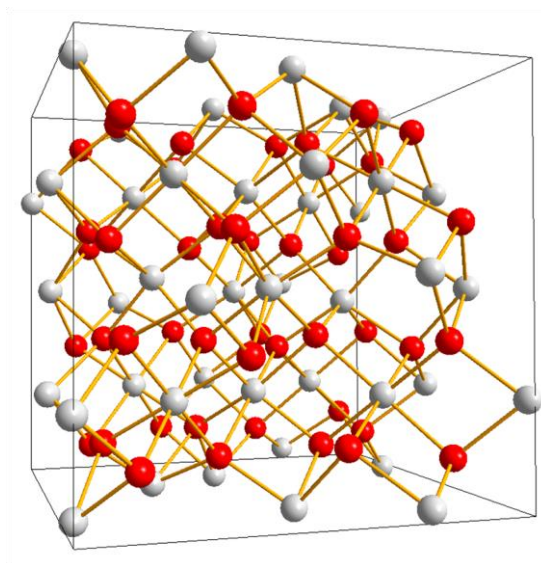


Abbildung 76: Struktur von La_2O_3 im kubischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ (La: grau, O: rot).

3.6.3.2 Synthese und Charakterisierung von Cer(IV)oxid Mikrohohlpartikeln

Die Synthese von Cer(IV)oxid-Mikrohohlpartikeln verläuft ähnlich zu der Synthese von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -Mikrohohlkugeln. Das Templat wurde mit Natronlauge vorbehandelt und ausgehend von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Alkalischen beschichtet. Dafür wurden 2,5 g Expancel (Exp 921 We 40 d24) in 150 ml 5 M Natronlauge suspendiert und eine Stunde bei 70 °C gerührt, bis sich die Suspension orange färbte. Daraufhin wurden die Templatpartikel mittels Vakuumfiltration von der Suspension getrennt und mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen. Die Partikel wurden mit 125 ml VE-Wasser in einen Dreihalskolben überführt und durch Rühren suspendiert. Die erhaltene Templatsuspension wurde auf 70 °C erwärmt und eine Lösung, bestehend aus 434,2 mg (1 mmol) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3 g (50 mmol) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ und 25 ml VE-Wasser, wurde mittels Tropftrichter langsam hinzugefügt. Währenddessen wurde die Reaktionsmischung auf 90 °C erwärmt und weitere drei Stunden gerührt. Daraufhin wurde die Suspension in einen Scheidetrichter überführt und die auftreibenden Partikel von der übrigen Reaktionsmischung getrennt. Die so erhaltenen Partikel wurden mit VE-Wasser aufgeschlämmt und erneut im Scheidetrichter separiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Die Precursor-Partikel wurden in einen Büchnertrichter überführt und mit VE-Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Dabei war darauf zu achten, dass die Partikel in den ersten beiden Schritten nicht bis zur Trockene vakuumfiltriert werden durften, da sonst Agglomerate auftraten, die nicht deagglomert werden konnten. Durch Waschen mit Diethylether wurden die Precursor-Partikel getrocknet und als feines, leicht gelbliches Pulver erhalten. Dieses wurde in Korundtiegel überführt und im Laborkammerofen thermisch behandelt. Die beschichteten Templatpartikel konnten durch eine vierstündige thermische Behandlung bei 550 °C an Luft in die gewünschten Hohlpartikel überführt werden. Die erhaltenen Produkte waren weiß-gelblich und hatten eine geringe Dichte. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass die Produkte einphasig vorlagen. Ein exemplarisches Diffraktogramm ist in Abbildung 77 gezeigt. Die Anpassung der Kurve wurde mittels Rietveld-Methode vorgenommen und basierte auf dem Strukturmodell von CODURI *et al.*²⁰⁵ Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung des Pulverdiffraktogramms von CeO₂.

Summenformel	CeO ₂	CeO ₂ ²⁰⁵
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Gitterparameter / pm	$a = 540,40(2)$	$a = 540,68$
Elementarzellvolumen / Å ³	157,81(2)	158,06
Nullpunktverschiebung / 2θ	-0,034(2)	
Ordnung der Untergrundfunktion	12	
Anzahl verfeinerter Parameter	19	
R _p	7,35	
R _{wp}	9,73	
R _{exp}	11,21	
GOF	0,87	

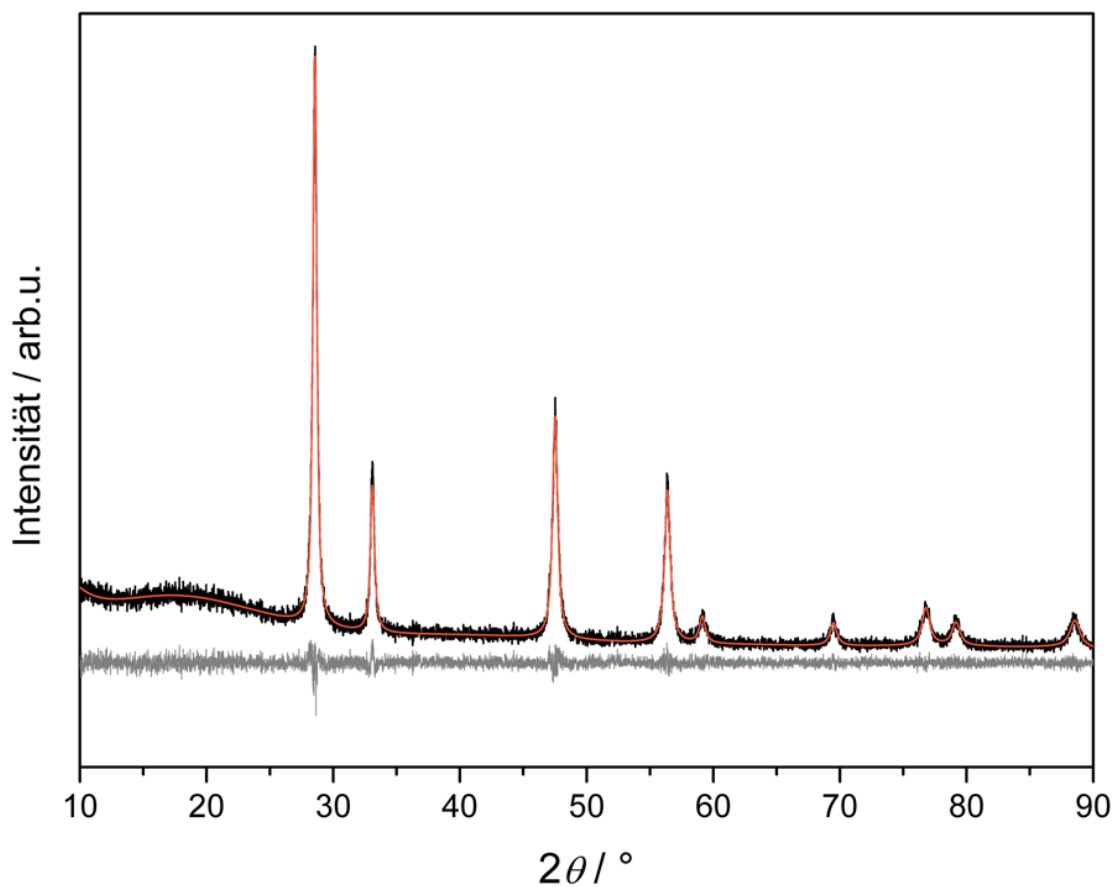


Abbildung 77: Röntgenpulverdiffraktogramm von CeO₂ (schwarz) mit auf Basis des literaturbekannten²⁰⁵ Strukturmodells berechneter Kurve (Rietveld-Methode, orange), darunter Differenzkurve (grau).

3.6.3.3 Reduktion von Cer(IV)oxid- zu Cer(III)oxid-Mikrohohlpartikeln

Die Cer(IV)oxid-Mikrohohlpartikel wurden mit elementaren Cer-Stücken im stöchiometrischen Verhältnis (3:1) unter Luftausschluss umgesetzt. Dafür wurden 40,0 mg (0,09 mmol) CeO₂-Mikrohohlpartikel und 4,3 mg (0,03 mmol) Ce-Stücke in einen Tantaltiegel überführt, welcher mit Hilfe eines Schweißgeräts unter Argon ($p = 0,7$ bar) verschlossen wurde. Dieser wurde anschließend in eine Quarzglasalbhampulle überführt, welche evakuiert und ebenfalls verschlossen wurde. Daraufhin wurde die verschlossene Ampulle 48 Stunden auf 1000 °C erhitzt. Bei dem erhaltenen Produkt handelte es sich um ein gelb-oranges Pulver mit geringer Dichte. Durch Röntgenpulverdiffraktometrie konnten die Reflexe im Pulverdiffraktogramm der Verbindung Ce₂O₃ zugeordnet werden. Dies ist in Abbildung 78 gezeigt. Ce₂O₃ trat in der bekannten trigonalen Form auf. Jedoch waren weitere Reflexe im Diffraktogramm vorhanden. Diese zeigten ein Beugungsmuster ähnlich dem von kubischem La₂O₃. Daher wurden zur Berechnung des theoretischen Diffraktogramms mittels Rietveld-Methode die literaturbekannten^{192,206} Strukturmodelle beider Phasen verwendet, wobei La³⁺ durch Ce³⁺ ersetzt wurde. Das so berechnete Diffraktogramm stimmt gut mit dem gemessenen überein. In geringem Maße lagen jedoch Nebenphasen vor, für welche die Reflexe, gekennzeichnet mit einem Stern, nicht zugeordnet werden konnten. Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Die durch Rietveld-Verfeinerung ermittelten Atomlagen der Modifikationen sind in Tabelle 23 angegeben.

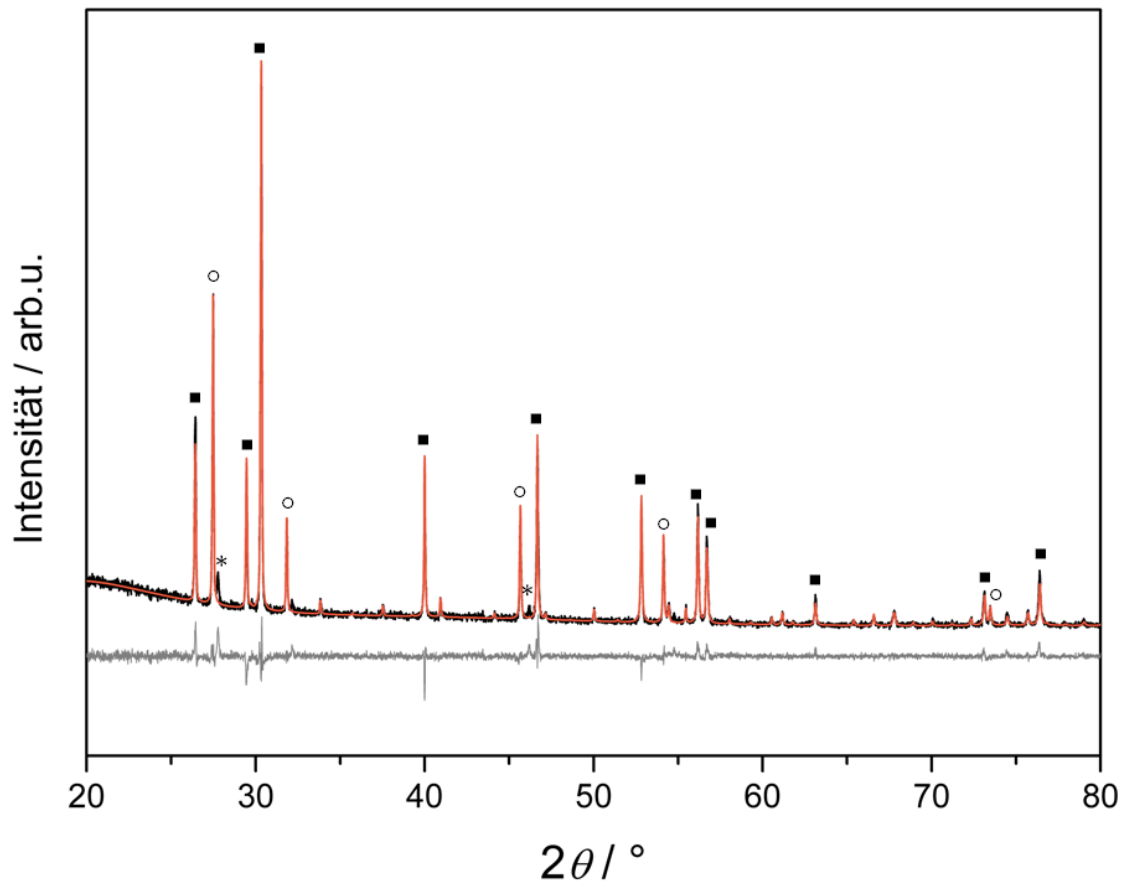


Abbildung 78: Röntgenpulverdiffraktogramm von Ce_2O_3 (schwarz) sowie berechnete Kurve (Rietveld-Methode, orange) basierend auf den Strukturmodellen von $t\text{-Ce}_2\text{O}_3$ ¹⁹² und $c\text{-La}_2\text{O}_3$ ²⁰⁶ (■ = tetragonales Ce_2O_3 , ○ = kubisches Ce_2O_3 , * = Nebenphase), darunter Differenzkurve (grau).

Tabelle 22: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms von Ce_2O_3 , sowie Berechnung der Phasenanteile.

Summenformel	$t\text{-Ce}_2\text{O}_3$	$c\text{-Ce}_2\text{O}_3$	$t\text{-Ce}_2\text{O}_3^{192}$	$c\text{-La}_2\text{O}_3^{206}$
Raumgruppe	$P\bar{3}m1$	$la\bar{3}$	$P\bar{3}m1$	$la\bar{3}$
Gitterparameter / pm	$a = 388,71(1)$ $c = 605,36(1)$	$a = 1122,35(1)$	$a = 387,1$ $c = 600,1$	$a = 1138,7$
Elementarzellvolumen / \AA^3	79,21(1)	1413,78(4)	77,88	1476,48
Phasenanteil	67,8(2)%	32,2(2)%		
Nullpunktverschiebung / 2θ	-0,0231(2)			
Ordnung der Untergrundfunktion	12			
Anzahl verfeinerter Parameter	20	19		
R_p	7,24			
R_{wp}	9,53			
R_{exp}	8,90			
GOF	1,07			

Tabelle 23: Durch Rietveld-Verfeinerung ermittelte Atomlagen, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter (B_{iso}) von Cer und Sauerstoff in $t\text{-Ce}_2\text{O}_3$ und $c\text{-Ce}_2\text{O}_3$.

Summenformel	Atomtyp	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	$B_{iso} / \text{\AA}^2$
$t\text{-Ce}_2\text{O}_3$	Ce1	1/3	2/3	0,244(1)	1	1
	O1	1/3	2/3	0,632(2)	1	1
	O2	0	0	0	1	1
$c\text{-Ce}_2\text{O}_3$	Ce1	1/4	1/4	1/4	1	1
	Ce2	-0,0277(4)	0	1/4	1	1
	O1	0,395(4)	0,147(3)	0,367(4)	1	1

Um die Morphologie der Produkte zu beeinflussen, wurden die Temperatur sowie das Templat-Precursor-Verhältnis variiert. Es wurde eine Kalzinierungstemperaturen von 800 °C gewählt. Außerdem wurden 651,3 mg (1,5 mmol) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 2,5 g Expancel-Templat eingesetzt.

3.6.3.4 Elektronenmikroskopie an Cer(IV)oxid

Die hergestellten CeO_2 -Proben wurden mittels HREM untersucht. Dabei konnten hohle, sphärische Partikel identifiziert werden, die eine deutlich veränderte Mikrostrukturierung verglichen mit den oben gezeigten Leuchtstoff-Partikeln ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ln}$) aufwiesen. Auffällig ist, dass im Falle von Cer(IV)oxid teilweise sehr große Kristallite gebildet wurden. In Abbildung 79 sind ausgewählte CeO_2 -Hohlpartikel gezeigt.

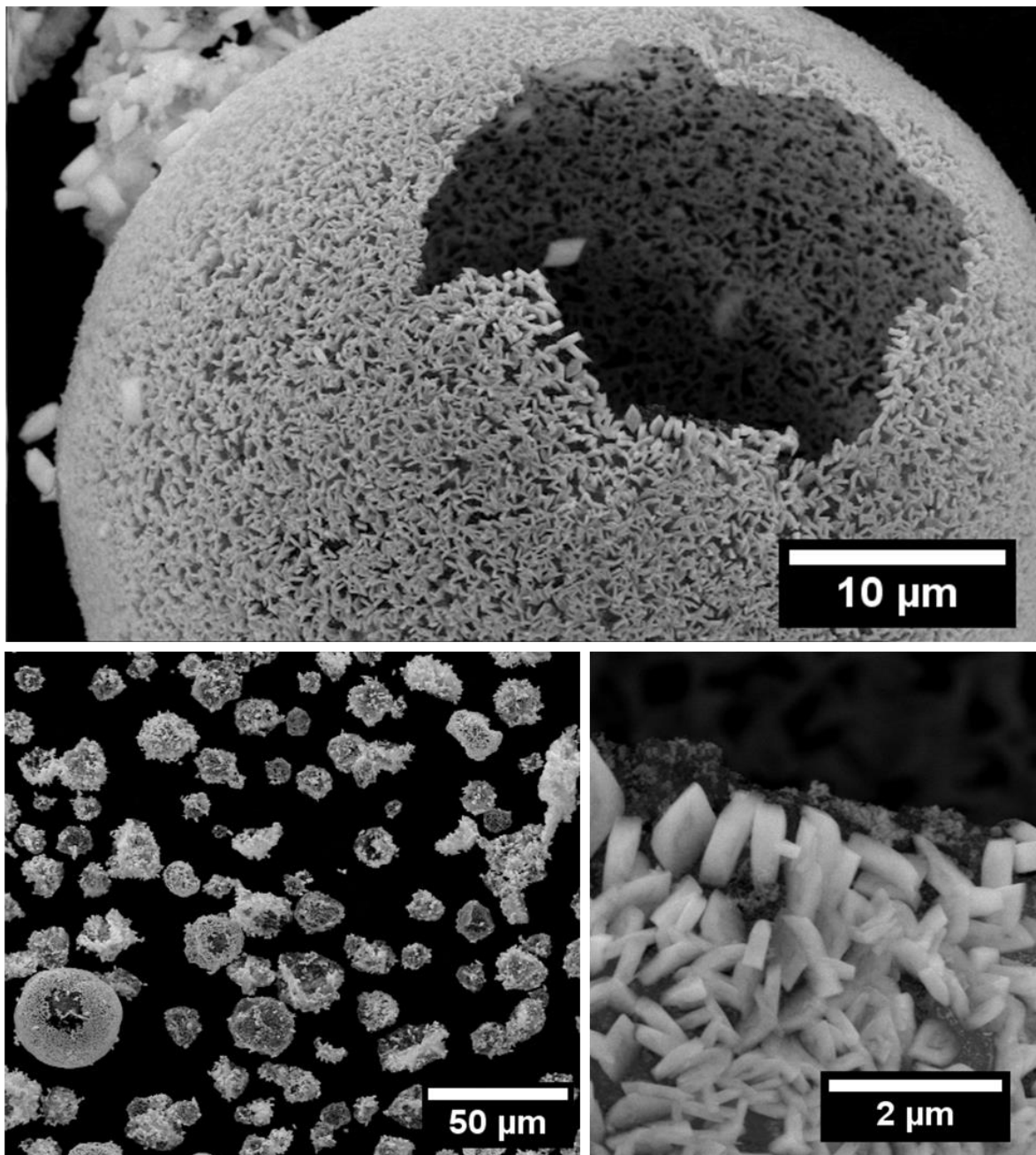


Abbildung 79: HREM-Aufnahmen von CeO_2 bei verschiedenen Vergrößerungen ($T = 550\text{ °C}$).

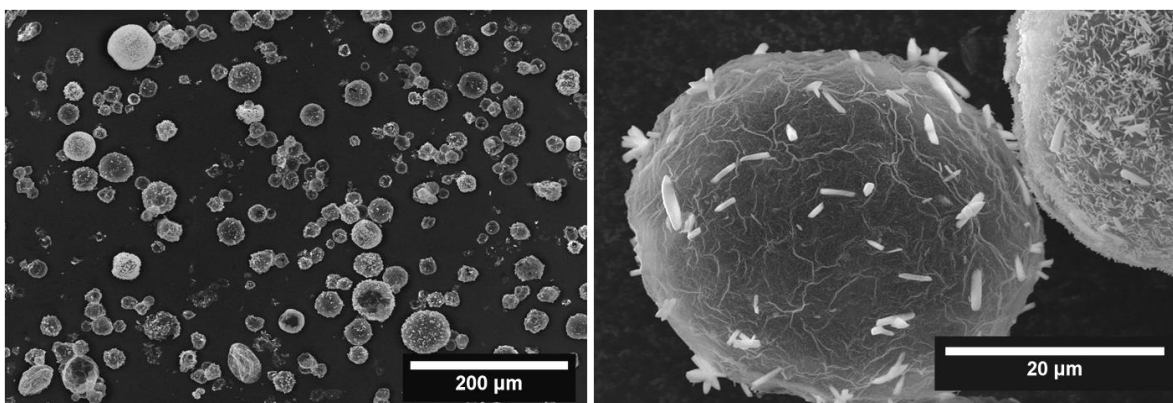


Abbildung 80: HREM-Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen der bei 800 °C hergestellten CeO_2 -Mikrohohlpartikel.

Die so synthetisierten Mikrohohlpartikel waren aus großen, bis zu 2 μm langen Kristalliten aufgebaut. Bei höherer Vergrößerung konnte eine nanoskalig strukturierte Oberfläche ermittelt werden, auf welcher die Kristallite aufgewachsen waren.

Die bei 800 °C und mit verändertem Templar-Precursor-Verhältnis hergestellten Mikrohohlpartikel zeigten einen höheren Anteil dieser nanoskalig strukturierten Oberfläche und weniger, große Kristallite. In Abbildung 80 sind HREM-Aufnahmen von diesen CeO_2 -Proben gezeigt.

3.6.3.5 Brunauer-Emmett-Teller-Untersuchung der CeO_2 -Mikrohohlkugeln

Es ist von Interesse, genauere Kenntnisse über die Oberfläche der Hohlpartikel zu erlangen, insbesondere in Hinblick auf eine mögliche Verwendung in der Katalyse. Daher wurden BET-Analysen an den bei 800 °C behandelten Partikeln durchgeführt, wobei eine Oberfläche von $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ermittelt werden konnte. CeO_2 mit der vorliegenden Morphologie ist in der Literatur nicht beschrieben, was einen Vergleich mit anderen Proben erschwert. WANG *et al.* haben makroporöse CeO_2 -Plättchen (200-240 nm Porengröße) hergestellt und eine Oberfläche von $21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ermittelt.²⁰⁷ Die CeO_2 -Mikrohohlpartikel bestehen ebenfalls aus meso- bzw. makroporösen Wänden, weshalb es plausibel ist, dass eine vergleichbare Oberfläche ermittelt wurde

3.6.3.6 Schlussfolgerungen

Für die Synthese von mikroskaligen, porösen Cer(IV)oxid-Hohlpartikeln konnte eine templatbasierte Methode entwickelt werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Mikrohohlpartikel aus nanoskalig strukturierten Wänden bestehen, auf welchen mikroskalige CeO_2 -Kristalle aufgewachsen sind. CeO_2 -Proben mit derartiger Morphologie wurden bisher nicht in der Literatur beschrieben. Außerdem konnten Veränderungen der Mikrostruktur mit Änderung von Templat-Precursor-Verhältnis und Kalzinierungstemperatur festgestellt werden.

Des Weiteren konnte die von HAMM *et al.*²⁰³ beschriebene Reduktion von CeO_2 mit Ce zu Ce_2O_3 zur Synthese von Cer(III)oxid-Mikrohohlpartikeln verwendet werden, was besonders interessant für denkbare katalytische Anwendungen ist. In diesem Zusammenhang konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie gezeigt werden, dass Cer(III)oxid in zwei Modifikationen vorlag. Diese konnten auf Basis der Strukturmodelle von trigonalem Ce_2O_3 ¹⁹² und kubischem La_2O_3 ²⁰⁶ mittels Rietveld-Verfeinerung beschrieben werden. Die

synthetisierten Ce_2O_3 -Mikrohohlpartikel zeigten eine sehr hohe Reaktivität, was durch ein Aufglühen des orangen Pulvers bei Kontakt mit Luft verzeichnet werden konnte. Untersuchungen der verglühten Partikel zeigten, dass an Luft eine Reaktion zu CeO_2 stattgefunden hatte. Die Partikel lagen weiterhin in Form von mikroskaligen Hohlpartikeln vor. Daher kann davon ausgegangen werden, dass auch die hergestellten Ce_2O_3 -Partikel in Form von Mikrohohlpartikeln vorlagen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten erstmalig diverse anorganische Verbindungen für Thermometrie und Katalyse in Form von porösen Mikrohohlpartikeln mit Durchmessern zwischen 20 und 30 μm maßgeschneidert hergestellt werden. So gelang es die Leuchtstoffe $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu,Tb}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ und $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ in Form dieser für die Gasphasenthermometrie interessanten Morphologie zu synthetisieren und eine Erweiterung auf das System CeO_2 bzw. Ce_2O_3 durchzuführen, das vielseitig in der Katalyse etabliert ist.^{196–199}

Dafür wurde eine neue, templatgerichtete Synthesemethode entwickelt, für welche hohle, mikroskalige Polymerpartikel (*Expancel*) zum Einsatz kamen. Diese haben den Vorteil, dass sie bei der Kalzinierung eine im Vergleich zu Vollpartikeln geringere Menge an CO_2 entwickeln. Dadurch haben die keramischen Wände der Produkte vergleichsweise kleine Poren und die Hohlpartikel bleiben weitestgehend intakt. Es wird erwartet, dass die Hohlpartikel ein besseres Folgevermögen als Vollpartikel aufweisen.⁴¹

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ wurde als Modellsystem gewählt, wodurch die Machbarkeit der kontaktlosen Temperaturbestimmung mittels Leuchtstoff-Hohlpartikeln in der Gasphase in einem eigens dafür entwickelten Prüfstand gezeigt werden konnte.⁴¹ Eine umfassende Optimierung und Charakterisierung dieses Produktes wurde durchgeführt und eine Einordnung bezüglich bisher verwendeter Vollpartikel konnte erfolgen. So zeigten die hergestellten, dünnwandigen Mikrohohlpartikel gute Messergebnisse, vergleichbar mit solchen an bisher verwendeten, kleinen Leuchtstoff-Vollpartikeln (2 μm),^{175,176} was in Kombination mit dem prognostizierten besseren Folgevermögen eine vielversprechendes Material, z.B. zur Verbesserung von Verbrennungstechnologien, darstellen würde.

Durch Variation der Syntheseparameter konnten die verschiedenen Keramiken beeinflusst werden. Dadurch wurde es ermöglicht, unterschiedliche Dotierungen, Wirtsverbindungen oder Mikrostrukturierungen zu erreichen. Einflüsse auf die Mikrostrukturierung der Partikel, wie auf die Wandstärke, die Porosität oder die Kristallitgröße, wurden anhand von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ klassifiziert.

Eine Vielzahl von Leuchtstoffen wurde bereits in der Literatur als Volumenmaterial hergestellt und charakterisiert.⁸ Spektroskopische Untersuchungen der meisten in dieser Arbeit synthetisierten Leuchtstoff-Hohlpartikel wurden stationär und in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt. Thermometrische Messungen an Leuchtstoffen der vorliegenden Morphologien wurden bisher jedoch weder stationär noch aerolisiert in der Gasphase beschrieben, was die zukünftige Erweiterung dieses Forschungsprojekts auch im Hinblick auf Anwendungen äußerst interessant macht.

Künftig sollten ergänzende, thermometrische Untersuchungen der hergestellten Leuchtstoffe im entwickelten Prüfstand erfolgen. Insbesondere $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ ist dabei von Interesse, da es stationär eine Emission bis zu 1200 K aufwies. Somit könnte durch $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ -Mikrohohlkugeln ein erweiterter Anwendungsbereich bzgl. der kontaktlosen Temperaturbestimmung erschlossen werden.

Zudem ist es sinnvoll, die entwickelte Synthesemethode auf weitere, vielversprechende Systeme von Leuchtstoffen zu erweitern. Dafür kommen beispielsweise $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Sm}$, Ce-, Dy- oder Pr-dotierter YAG sowie verschieden dotierte Yttriumsilicate in Frage.^{8,142,160}

Wie bereits erwähnt konnten über die entwickelte Synthesemethode zusätzlich zu den beschriebenen Leuchtstoffen weitere keramische Mikrohohlkugeln hergestellt werden. Diese sind unter anderem im Rahmen katalytischer Anwendungen von Interesse. Dabei handelte es sich um CeO_2 -Mikrohohlpartikel, die einen deutlichen Unterschied der Oberflächenstruktur der Partikel im Vergleich zu den anderen beschriebenen Partikeln aufwiesen. Es konnten große, bis zu $2\text{ }\mu\text{m}$ lange Kristallite an der Partikeloberfläche verzeichnet werden. Diese waren auf einer nanoskalig-strukturierten Oberfläche aufgewachsen. Die Mikrostrukturierung konnte geringfügig über das Templat-Precursor-Verhältnis beeinflusst werden. Der Einfluss auf die Mikrostrukturierung sollte jedoch künftig genauer untersucht werden. Dadurch wäre es denkbar maßgeschneiderte CeO_2 -Mikrohohlpartikel, zum Beispiel als funktionales Trägermaterial im Rahmen der Katalyse, zu entwickeln.

Des Weiteren konnte die Reduktion der CeO_2 -Hohlpartikel mit elementarem Ce zu Ce_2O_3 -Hohlpartikeln unter Erhalt der Morphologie verwirklicht werden. Die synthetisierten Ce_2O_3 -Mikrohohlpartikel zeigten eine sehr hohe Reaktivität, was durch ein Aufglühen an Luft erkenntlich wurde. Es wurde festgestellt, dass Ce_2O_3 in zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen vorlag. Mittels Rietveld-Verfeinerung konnte eine der literaturbekannten,¹⁹² trigonalen Phase von Ce_2O_3 und die andere, wie bereits vermutet,²⁰⁴ jener von kubischem La_2O_3 ²⁰⁶ zugeordnet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die beschriebene Synthesemethode zur Herstellung keramischer Mikrohohlpartikel mit Hilfe von *Expancel* eine weite Klasse an Verbindungen umfasst, die durch Syntheseparametervariation zu maßgeschneiderten Funktionsmaterialien führen können. Die dadurch erhaltenen Proben weisen Morphologien auf, die derart nicht in der Literatur beschrieben sind. Somit konnten vielversprechende Materialien für Thermometrie und Katalyse entwickelt werden.

5 Anhang

5.1 Pulverdiffraktogramme

5.1.1 SiO₂-Templat (EPRUI-Si-30)

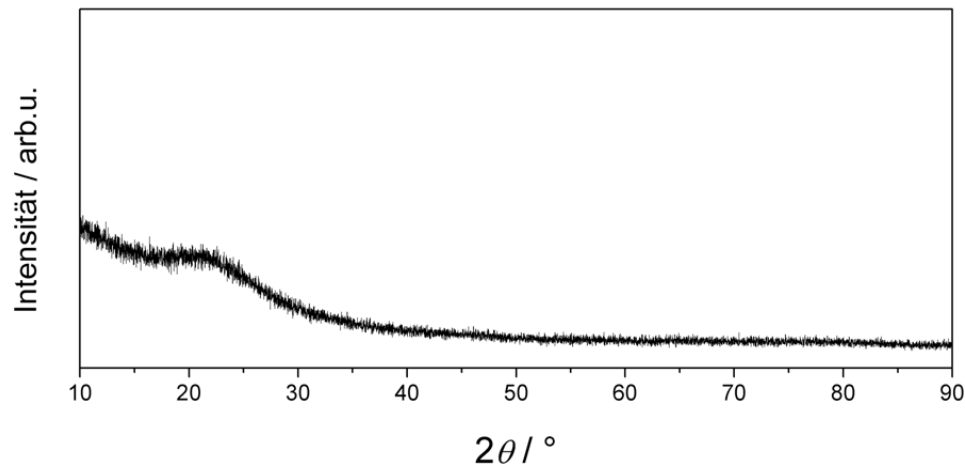


Abbildung 81: Pulverdiffraktogramm von dem verriebenen SiO₂-Templat (EPRUI-Si-30, Firma EPRUI Nanoparticles & Microspheres).

5.1.2 Y₂O₃:Eu, hergestellt mit verschiedenen Synthesebedingungen

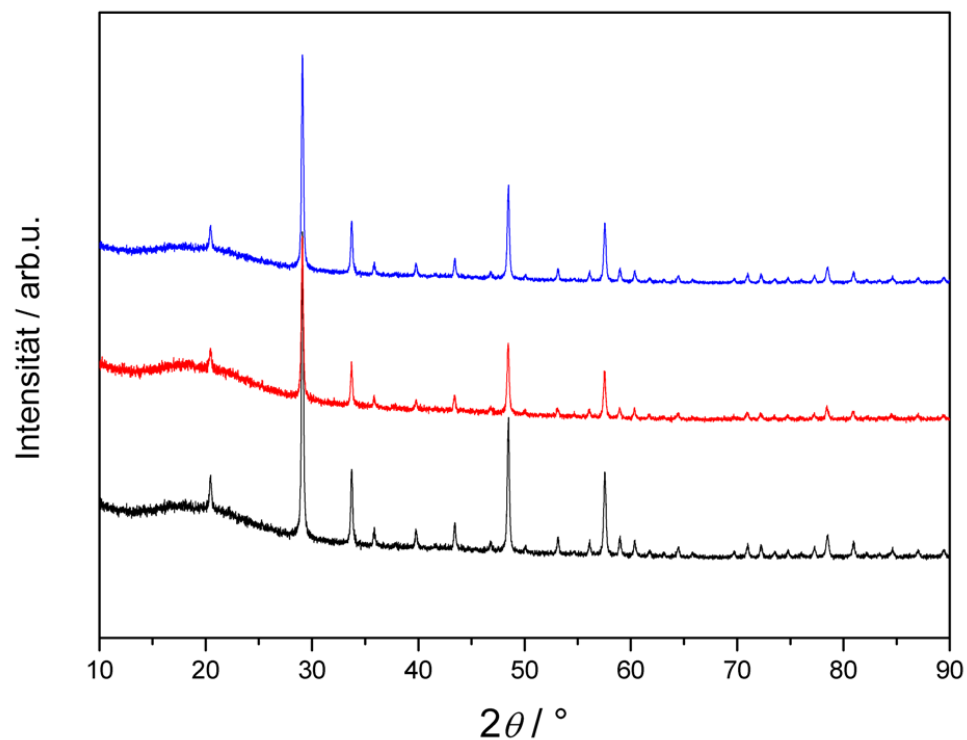


Abbildung 82: Pulverdiffraktogramme von Y₂O₃:Eu, hergestellt mit verschiedenen Heizraten (schwarz: 1 K·min⁻¹, rot: 4 K·min⁻¹, blau: 10 K·min⁻¹).

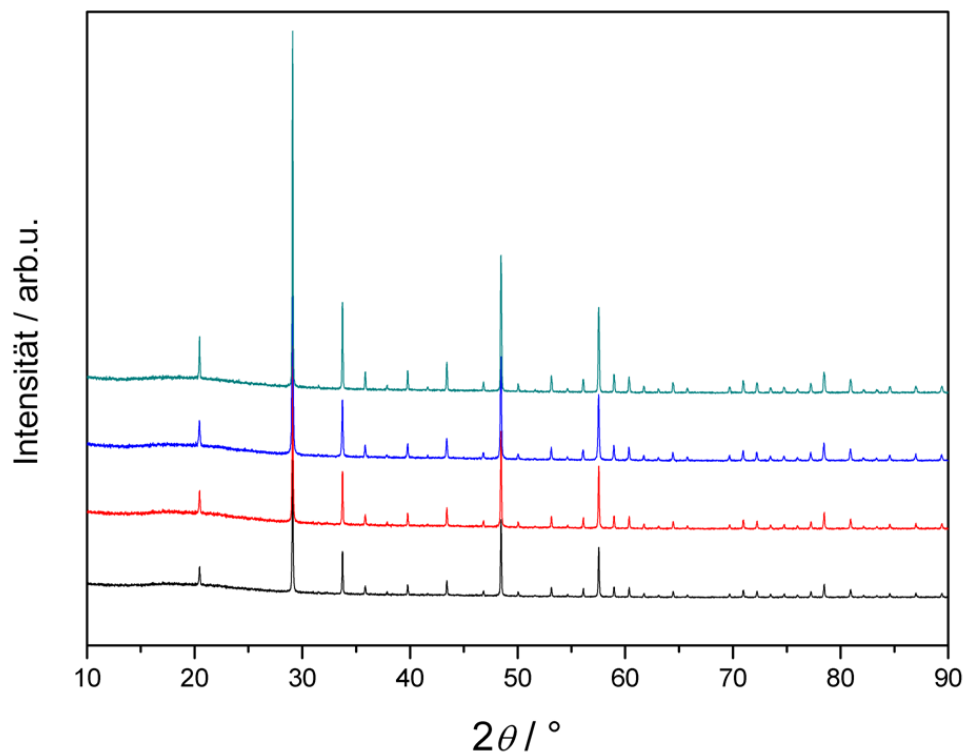


Abbildung 83: Pulverdiffraktogramme von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, hergestellt bei verschiedenen Temperaturen (schwarz: 900 °C, rot: 1000 °C, blau: 1100 °C, türkis: 1200 °C).

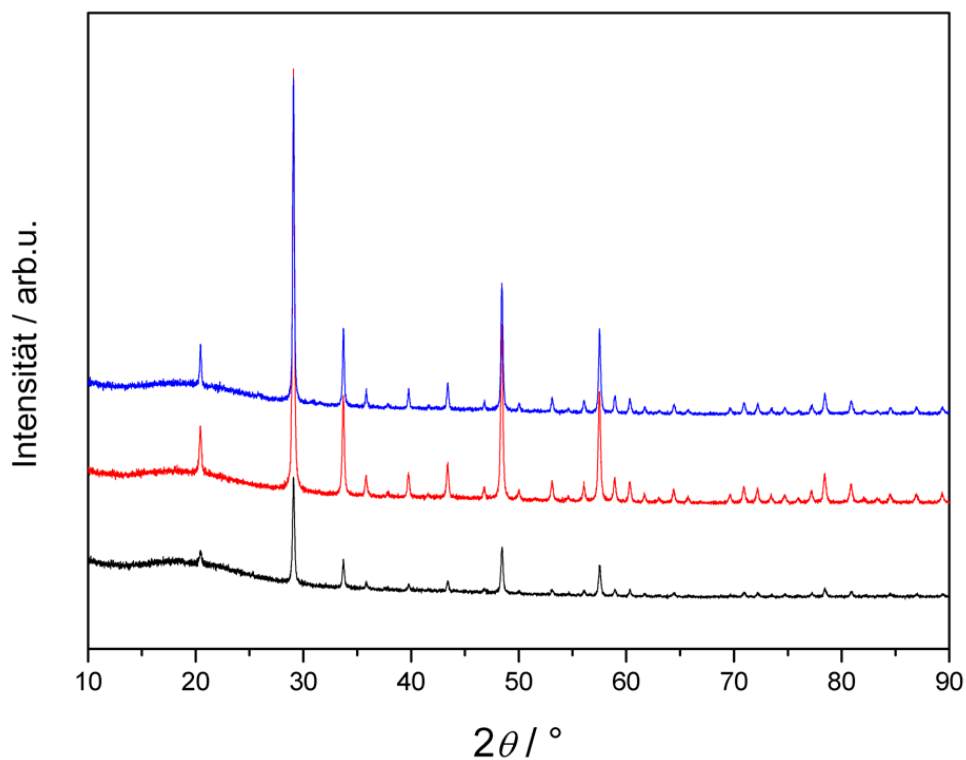


Abbildung 84: Pulverdiffraktogramme von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, hergestellt mit verschiedenen Templat-Precursor-Verhältnissen (schwarz: 2,5 g·mmol⁻¹, rot: 0,83 g·mmol⁻¹, blau: 0,5 g·mmol⁻¹).

5.1.3 Y_2O_3 , codotiert mit Europium und Terbium

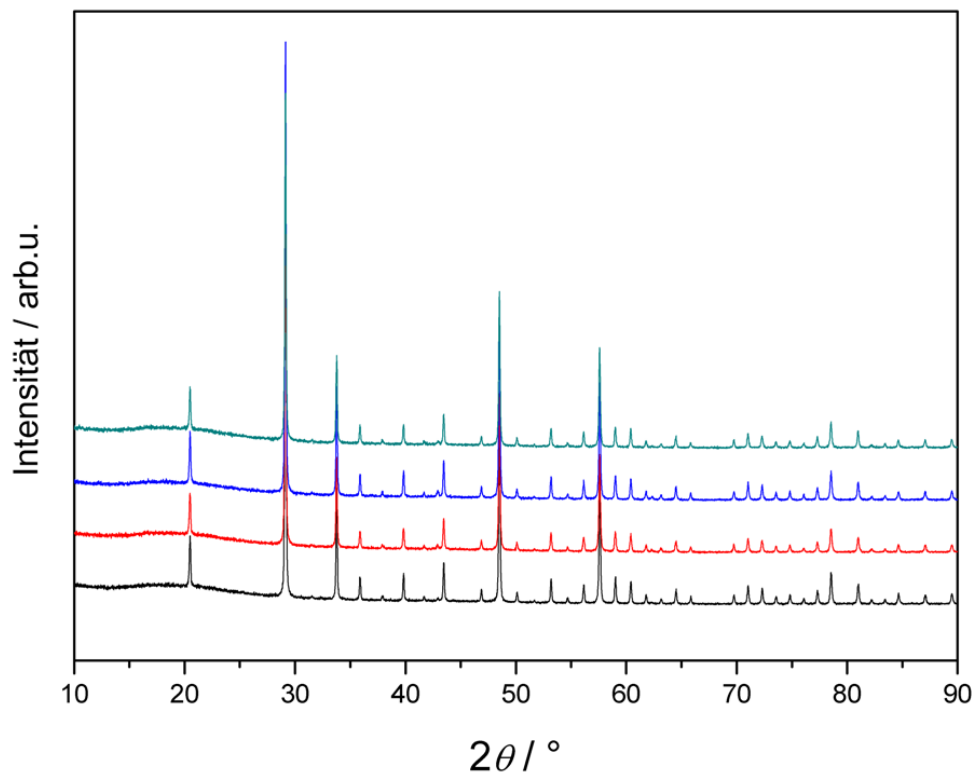


Abbildung 85: Pulverdiffraktogramme von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_{4\%}\text{Tb}_{x\%}$ (schwarz: $x = 1$, rot: $x = 2$, blau: $x = 3$, türkis: $x = 4$).

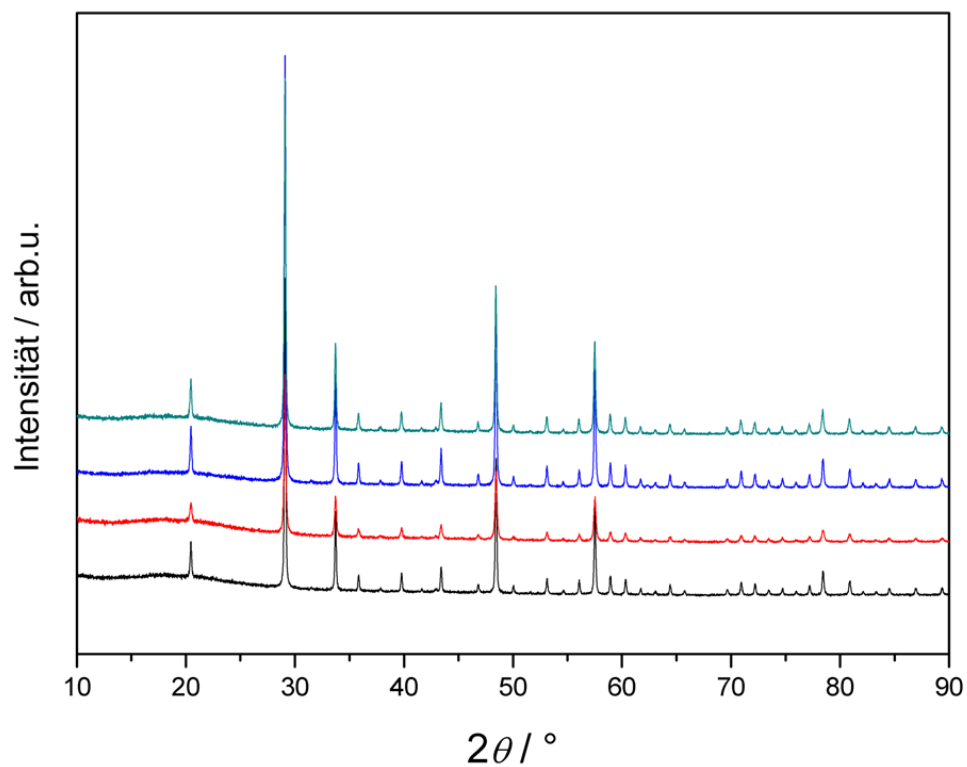


Abbildung 86: Pulverdiffraktogramme von $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_{8\%}\text{Tb}_{x\%}$ (schwarz: $x = 1$, rot: $x = 2$, blau: $x = 3$, türkis: $x = 4$).

6 Literaturverzeichnis

- (1) J. Alcamo, T. Henrichs, T. Rösch, *World Water in 2025, Kassel World Water Ser.* **2000**, 2.
- (2) P. Kausch, M. Bertau, J. Gutzmer, J. Matschullat, *Energie und Rohstoffe; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg*, **2011**.
- (3) A. Corma, Heterogene Katalyse: Vom Verstandnis zum Design und vom Design zur Anwendung, *Angew. Chemie* **2016**, 6218–6219.
- (4) J. Hagen, *Industrial Catalysis; WILEY-VCH, Weinheim*, **2006**.
- (5) M. Schmidt, Energieeffizienz und Klimaschutz mittels Materialeffizienz, *Chemie-Ingenieur-Technik* **2015**, 87 (4), 403–408.
- (6) J. Brübach, J. Zetterberg, A. Omrane, Z. S. Li, M. Aldén, A. Dreizler, Determination of surface normal temperature gradients using thermographic phosphors and filtered Rayleigh scattering, *Appl. Phys. B* **2006**, 84 (3), 537–541.
- (7) R. Stiehl, J. Schorr, C. Krüger, A. Dreizler, B. Böhm, In-cylinder flow and fuel spray interactions in a stratified spray-guided gasoline engine investigated by high-speed laser imaging techniques, *Flow Turbul. Combust.* **2013**, 91 (3), 431–450.
- (8) J. Brübach, C. Pflitsch, A. Dreizler, B. Atakan, On surface temperature measurements with thermographic phosphors: A review, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2013**, 39 (1), 37–60.
- (9) B. Fond, C. Abram, A. L. Heyes, A. M. Kempf, F. Beyrau, Simultaneous temperature, mixture fraction and velocity imaging in turbulent flows using thermographic phosphor tracer particles, *Opt. Express* **2012**, 20 (20), 22118–22133.
- (10) M. Aldén, A. Omrane, M. Richter, G. Särner, Thermographic phosphors for thermometry: A survey of combustion applications, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2011**, 37 (4), 422–461.
- (11) N. Fuhrmann, C. Litterscheid, C.-P. Ding, J. Brübach, B. Albert, A. Dreizler, Cylinder head temperature determination using high-speed phosphor thermometry in a fired internal combustion engine, *Appl. Phys. B* **2014**, 116 (2), 293–303.
- (12) G. S. Elliott, N. Glumac, C. D. Carter, Molecular filtered Rayleigh scattering applied to combustion, *Meas. Sci. Technol.* **2001**, 12 (4), 452–466.
- (13) C. Abram, B. Fond, F. Beyrau, Temperature measurement techniques for gas and liquid flows using thermographic phosphor tracer particles, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, 1–64.
- (14) G. Jia, M. Yang, Y. Song, H. You, H. Zhang, General and facile method to prepare uniform $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ hollow microspheres, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9 (1), 301–307.
- (15) L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung; Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden*, **2009**.
- (16) Programm WinXPOW V1.10, *STOE Cie GmbH Darmstadt* **2002**.
- (17) ICDD, PDF-2 Datenbank, **2017**.
- (18) H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2 (2), 65–71.
- (19) R. A. Young, P. E. Mackie, R. B. von Dreele, Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, 10 (4), 262–269.
- (20) Karlsruhe, ICSD - Inorganic Crystal Structure Database, **2017**.
- (21) B. H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, *Powder Diff.* **2006**, 21 (1), 67–70.
- (22) Programm Topas V4.2, *Bruker AXS Karlsruhe* **2009**.
- (23) G. B. Arfken, H. J. Weber, F. E. Harris, *Mathematical Methods for Physicists; Elsevier Academic Press, San Diego*, **2013**.
- (24) TOPAS-Academic, Technical Reference, *Bruker-AXS* **2016**.

- (25) R. A. Young, The Rietveld Method; Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- (26) L. Reimer, G. Pfefferkorn, Rasterelektronenmikroskopie, 2. Auflage.; Springer-Verlag, **1977**.
- (27) E. Macherauch, H.-W. Zoch, Praktikum in Werkstoffkunde, 11. Auflag.; Vieweg + Teubner Verlag, **2011**.
- (28) W. M. Yen, M. J. Weber, Inorganic Phosphors; CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- (29) R.-S. Liu, Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2017**.
- (30) W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor Handbook, 2nd ed.; CRC Press, **2007**.
- (31) O. F. Foo, United States Patent 7312566; United States Patent, **2007**.
- (32) E. Wiedemann, Ueber Fluoreszenz und Phosphoreszenz, *Ann. Phys.* **1888**, 270 (7), 446–463.
- (33) D. Wöhrle, M. Tausch, W.-D. Stohrer, Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente; WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- (34) L. V. Meyer, F. Schönfeld, K. Müller-Buschbaum, Lanthanide based tuning of luminescence in MOFs and dense frameworks – from mono- and multimetal systems to sensors and films, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8093–8108.
- (35) P. S. Peijzel, A. Meijerink, R. T. Wegh, M. F. Reid, G. W. Burdick, A complete 4f_n energy level diagram for all trivalent lanthanide ions, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 448–453.
- (36) W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90 (7), 3443–3457.
- (37) H. Terraschke, C. Wickleder, UV, Blue, Green, Yellow, Red, and Small: Newest Developments on Eu²⁺-Doped Nanophosphors, *Chem. Rev.* **2015**, 115 (20), 11352–11378.
- (38) H. Wu, Y. Jin, Luminescence of divalent europium activated spinels synthesized by combustion and the enhanced afterglow by dysprosium incorporation, *Phys. B* **2016**, 488 (3), 8–12.
- (39) K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 295, 1–45.
- (40) A. J. Freeman, R. E. Watson, Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions, *Phys. Rev.* **1962**, 127 (6), 2058–2075.
- (41) L. Bischoff, M. Stephan, C. S. Birkel, C. F. Litterscheid, A. Dreizler, B. Albert, Multiscale and luminescent, hollow microspheres for gas phase thermometry, *Sci. Rep.* **2018**, 8 (1), 602.
- (42) H. Lee, B. Böhm, A. Sadiki, A. Dreizler, Turbulent heat flux measurement in a non-reacting round jet, using BAM:Eu²⁺ phosphor thermography and particle image velocimetry, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **2016**, 122 (7), 1–13.
- (43) A. Hashemi, G. Jovicic, M. Batentschuk, C. J. Brabec, A. Vetter, Contactless temperature determination using dual-channel lock-in phosphor thermometry, *Meas. Sci. Technol.* **2017**, 28 (2), 27001.
- (44) J. Brübach, T. Kissel, M. Frotscher, M. Euler, B. Albert, A. Dreizler, A survey of phosphors novel for thermography, *J. Lumin.* **2011**, 131 (4), 559–564.
- (45) M. Yu, G. Särner, C. C. M. Luijten, M. Richter, M. Aldén, R. S. G. Baert, L. P. H. de Goey, Survivability of thermographic phosphors (YAG:Dy) in a combustion environment, *Meas. Sci. Technol.* **2010**, 21 (3), 37002.
- (46) X. Zhang, C. Zhou, J. Song, L. Zhou, M. Gong, High-brightness and thermal stable Sr₃La(PO₄)₃:Eu³⁺ red phosphor for NUV light-emitting diodes, *J. Alloys Compd.* **2014**, 592, 283–287.
- (47) J. Zhang, B. Chen, Z. Liang, X. Li, J. Sun, L. Cheng, H. Zhong, Optical transition and thermal quenching mechanism in CaSnO₃:Eu³⁺ phosphors, *J. Alloys Compd.* **2014**,

- 612, 204–209.
- (48) P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*; WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
- (49) M. Lepple, Dissertation; KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, **2015**.
- (50) R. Riesen, Bestimmung der Wärmekapazität mittels TGA/DSC bei hohen Temperaturen; METTLER TOLEDO, **2008**.
- (51) Programm Proteus Thermal Analysis, *NETZSCH* **2016**.
- (52) DIN 51007, Thermische Analyse (TA); Differenzthermoanalyse (DTA); Grundlagen; Deutsches Institut für Normung, **1994**.
- (53) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319.
- (54) G. Fagerlund, Determination of specific surface by the BET method, *Matériaux Constr.* **1973**, *6*, 239–245.
- (55) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- (56) T. L. Hill, Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption. I, *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 262–267.
- (57) J. Liu, F. Liu, K. Gao, J. Wu, D. Xue, Recent developments in the chemical synthesis of inorganic porous capsules, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (34), 6073.
- (58) Y. Zhu, J. Shi, W. Shen, X. Dong, J. Feng, M. Ruan, Y. Li, Stimuli-responsive controlled drug release from a hollow mesoporous silica sphere/polyelectrolyte multilayer core-shell structure, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (32), 5083–5087.
- (59) J. Yuan, K. Laubernds, Q. Zhang, S. L. Suib, Self-Assembly of Microporous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Hexagonal Flakes into Mesoporous Hollow Nanospheres, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (17), 4966–4967.
- (60) W. Ostwald, Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1900**, *34*, 495.
- (61) H. G. Yang, H. C. Zeng, Preparation of Hollow anatase TiO₂ Nanospheres via Ostwald Ripening, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (10), 3492–3495.
- (62) J. Yu, H. Guo, S. A. Davis, S. Mann, Fabrication of hollow inorganic microspheres by chemically induced self-transformation, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (15), 2035–2041.
- (63) H. Yu, J. Yu, S. Liu, S. Mann, Template-free hydrothermal synthesis of CuO/Cu₂O composite hollow microspheres, *Chem. Mater.* **2007**, *19* (17), 4327–4334.
- (64) D. Smigelskas, E. O. Kirkendall, Zinc Diffusion in Alpha Brass, *Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **1946**.
- (65) J. Gao, B. Zhang, X. Zhang, B. Xu, Magnetic-Dipolar-Interaction-Induced Self-Assembly Affords Wires of Hollow Nanocrystals of Cobalt Selenide, *Angew. Chemie* **2006**, *118* (8), 1242–1245.
- (66) J. Hu, M. Chen, X. Fang, L. Wu, Fabrication and application of inorganic hollow spheres, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5472–5491.
- (67) K. M. Sulieman, X. Huang, J. Liu, M. Tang, Controllable synthesis and characterization of hollow-opened ZnO/Zn and solid Zn/ZnO single crystal microspheres, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4950–4955.
- (68) Q. Peng, Y. Dong, Y. Li, ZnSe semiconductor hollow microspheres, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42* (26), 3027–3030.
- (69) C. I. Zoldesi, A. Imhof, Synthesis of monodisperse colloidal spheres, capsules, and microballoons by emulsion templating, *Adv. Mater.* **2005**, *17* (7), 924–928.
- (70) Z. Wang, M. Chen, L. Wu, Synthesis of Monodisperse Hollow Silver Spheres Using Phase-Transformable Emulsions as Templates, *Chem. Mater.* **2008**, *20* (10), 3251–3253.

- (71) R. H. A. Ras, M. Kemell, J. de Wit, M. Ritala, G. ten Brinke, M. Leskelä, O. Ikkala, Hollow inorganic nanospheres and nanotubes with tunable wall thicknesses by atomic layer deposition on self-assembled polymeric templates, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 102–106.
- (72) I. D. Hosein, C. M. Liddell, Homogeneous, core-shell, and hollow-shell ZnS colloid-based photonic crystals, *Langmuir* **2007**, *23* (5), 2892–2897.
- (73) M. Chen, L. Wu, S. Zhou, B. You, A Method for the Fabrication of Monodisperse Hollow Silica Spheres, *Adv. Mater.* **2006**, *18* (6), 801–806.
- (74) X. Cheng, M. Chen, L. Wu, G. Gu, Novel and facile method for the preparation of monodispersed titania hollow spheres, *Langmuir* **2006**, *22* (8), 3858–3863.
- (75) H. Ataee-Esfahani, Y. Nemoto, L. Wang, Y. Yamauchi, Rational synthesis of Pt spheres with hollow interior and nanosponge shell using silica particles as template, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3885–3887.
- (76) P. M. Arnal, C. Weidenthaler, F. Schüth, Highly monodisperse zirconia-coated silica spheres and zirconia/silica hollow spheres with remarkable textural properties, *Chem. Mater.* **2006**, *18* (11), 2733–2739.
- (77) A. P. Alivisatos, A. Cabot, V. F. Puntes, L. Balcells, Ò. Iglesias, A. Labarta, Magnetic domains and surface effects in hollow maghemite nanoparticles, *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (9), 1–7.
- (78) Y. Tang, M. Ouyang, Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering, *Nat. Mater.* **2007**, *6* (10), 754–759.
- (79) F. Caruso, X. Shi, R. A. Caruso, A. Susa, Hollow titania spheres from layered precursor deposition on sacrificial colloidal core particles, *Adv. Mater.* **2001**, *13* (10), 740–745.
- (80) J. Li, Y. Qin, C. Jin, Y. Li, D. Shi, L. Schmidt-Mende, L. Gan, J. Yang, Highly ordered monolayer/bilayer TiO₂ hollow sphere films with widely tunable visible-light reflection and absorption bands, *Nanoscale* **2013**, *5* (11), 5009.
- (81) J. Liang, X. Li, Q. Cheng, Z. Hou, L. Fan, Y. Zhu, Y. Qian, High yield fabrication of hollow vesicle-like silicon based on the Kirkendall effect and its application to energy storage, *Nanoscale* **2015**, *7* (8), 3440–3444.
- (82) Y. Zhang, Y. Ye, X. Zhou, Z. Liu, G. Zhu, D. Li, X. Li, Monodispersed hollow aluminosilica microsphere@hierarchical γ -AlOOH deposited with or without Fe(OH)₃ nanoparticles for efficient adsorption of organic pollutants, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (3), 838–846.
- (83) P. Song, Q. Wang, Z. Yang, Preparation, characterization and acetone sensing properties of Ce-doped SnO₂ hollow spheres, *Sensors Actuators, B Chem.* **2012**, *173*, 839–846.
- (84) Z. Zang, M. Wen, W. Chen, Y. Zeng, Z. Zu, X. Zeng, X. Tang, Strong yellow emission of ZnO hollow nanospheres fabricated using polystyrene spheres as templates, *Mater. Des.* **2015**, *84*, 418–421.
- (85) Z. Deng, M. Chen, A. Gu, L. Wu, A facile method to fabricate ZnO hollow spheres and their photocatalytic property, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (1), 16–22.
- (86) M. M. Titirici, M. Antonietti, A. Thomas, A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach, *Chem. Mater.* **2006**, *18* (16), 3808–3812.
- (87) Y. Meng, D. Chen, X. Jiao, Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ hollow spheres, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4019–4023.
- (88) Z. Deng, M. Chen, S. Zhou, B. You, L. Wu, A novel method for the fabrication of monodisperse hollow silica spheres, *Langmuir* **2006**, *22* (14), 6403–6407.
- (89) N. Joffin, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, G. Baret, A. Garcia, The influence of microstructure on luminescent properties of Y₂O₃:Eu prepared by spray pyrolysis, *J. Lumin.* **2005**, *113* (3), 249–257.
- (90) J. A. Nelson, E. L. Brant, M. J. Wagner, Nanocrystalline Y₂O₃:Eu phosphors prepared by alkalide reduction, *Chem. Mater.* **2003**, *15* (3), 688–693.
- (91) T. Hirai, T. Orikoshi, I. Komazawa, Preparation of Y₂O₃:Yb,Er infrared-to-visible

- conversion phosphor fine particles using an emulsion liquid membrane system, *Chem. Mater.* **2002**, *14* (8), 3576–3583.
- (92) I. G. N. Silva, L. C. V. Rodrigues, E. R. Souza, J. Kai, M. C. F. C. Felinto, J. Hölsä, H. F. Brito, O. L. Malta, Low temperature synthesis and optical properties of the $\text{R}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors (R^{3+} : Y, Gd and Lu) using TMA complexes as precursors, *Opt. Mater. (Amst)*. **2015**, *40*, 41–48.
 - (93) L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Zeitschrift für Phys.* **1921**, *5* (1), 17–26.
 - (94) R. S. Roth, S. J. Schneider, Phase Equilibria in Systems Involving the Rare-Earth Oxides. Part I. Polymorphism of the Oxides of the, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Phys. Chem.* **1960**, *64* (4), 309–316.
 - (95) K. W. Tobin, S. W. Allison, M. R. Cates, G. J. Capps, D. L. Beshears, High-temperature phosphor thermometry of rotating turbine blades, *AIAA J.* **1990**, *28* (8), 1485–1490.
 - (96) S. D. Alaruri, Excimer and Nd:YAG laser-based systems incorporating air-cooled fiber-optic probes for turbine engine high-temperature fluorescence intensity imaging and fluorescence decay lifetime thermometry measurements, *Optic* **2016**, *127*, 246–249.
 - (97) M. Buijs, A. Meyerink, G. Blasse, Energy transfer between Eu^{3+} ions in a lattice with two different crystallographic sites: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and Eu_2O_3 , *J. Lumin.* **37** **1987**, *37*, 9–20.
 - (98) H. Wang, R. Wang, X. Sun, R. Yan, Y. Li, Synthesis of red-luminescent Eu^{3+} -doped lanthanides compounds hollow spheres, *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40* (6), 911–919.
 - (99) R. B. Hunt, R. G. Pappalardo, Fast excited-state relaxation of Eu-Eu pairs in commercial $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, *J. Lumin.* **1985**, *34*, 133–146.
 - (100) C. de Mayrinck, M. A. Schiavon, C. S. Nascimento, L. Guimarães, M. R. Davolos, M. de Sousa Góes, R. R. Goncalves, A. M. Pires, S. J. L. Ribeiro, J. L. Ferrari, Spherical-shaped $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles with intense photoluminescence emission, *Ceram. Int.* **2015**, *41* (1), 1189–1195.
 - (101) L. Robindro Singh, R. S. Ningthoujam, V. Sudarsan, I. Srivastava, S. Dorendrajit Singh, G. K. Dey, S. K. Kulshreshtha, Luminescence study on Eu^{3+} doped Y_2O_3 nanoparticles: particle size, concentration and core-shell formation effects, *Nanotechnology* **2008**, *19* (5), 55201.
 - (102) P. K. Sharma, M. H. Jilavi, R. Nass, H. Schmidt, Tailoring the particle size from $\mu\text{m} \rightarrow \text{nm}$ scale by using a surface modifier and their size effect on the fluorescence properties of europium doped yttria, *J. Lumin.* **1999**, *82* (3), 187–193.
 - (103) M. I. Martinez-Rubio, T. G. Ireland, G. R. Fern, J. Silver, M. J. Snowden, A new application microgels: Novel method for the synthesis of spherical particles of the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor using a copolymer microgel of NIPAM and acrylic acid, *Langmuir* **2001**, *17* (22), 7145–7149.
 - (104) B. Antic, J. Rogan, A. Kremenovic, A. S. Nikolic, M. Vucinic-Vasic, D. K. Bozanic, G. F. Goya, P. Colomban, Optimization of photoluminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphors synthesized by thermolysis of 2,4-pentanedione complexes, *Nanotechnology* **2010**, *21* (24).
 - (105) J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, Y. Lin, Z. Zheng, Luminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ synthesized by sol – gel processing, *J. Mater. Process. Technol.* **2002**, *121*, 265–268.
 - (106) Z. Yongqing, Y. Zihua, D. Shiwen, Q. Mande, Z. Jian, Synthesis and characterization of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanopowder via EDTA complexing sol-gel process, *Mater. Lett.* **2003**, *57* (19), 2901–2906.
 - (107) G. Liu, G. Hong, Synthesis of $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ core-shell materials and hollow spheres, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178* (5), 1647–1651.
 - (108) X. Sun, Y. Li, Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43* (5), 597–601.
 - (109) C. Han, X. Wu, Y. Lin, G. Gu, X. Fu, Z. Hi, Preparation and characterization of Y_2O_3 hollow spheres, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41* (12), 3679–3682.

- (110) G. Jia, H. You, Y. Song, Y. Huang, M. Yang, H. Zhang, Facile synthesis and luminescence of uniform Y_2O_3 hollow spheres by a sacrificial template route, *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (17), 7721–7725.
- (111) M. K. Devaraju, S. Yin, T. Sato, A Fast and Template Free Synthesis of $\text{Tb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ Hollow Microspheres Via Supercritical Solvothermal Method, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9 (6), 2944–2949.
- (112) J. Lin, Q. Su, H. Zhang, S. Wang, Crystal structure dependence of the luminescence of rare earth ions (Ce^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+}) in Y_2SiO_5 , *Mater. Res. Bull.* **1996**, 31 (2), 189–196.
- (113) S. Saha, P. S. Chowdhury, A. Patra, Luminescence of Ce^{3+} in Y_2SiO_5 nanocrystals: Role of crystal structure and crystal size, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (7), 2699–2702.
- (114) M. Yin, W. Zhang, S. Xia, J. C. Krupa, Luminescence of nanometric scale $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$, *J. Lumin.* **1996**, 68 (6), 335–339.
- (115) A. I. Becerro, M. Naranjo, M. D. Alba, J. M. Trillo, Structure-directing effect of phyllosilicates on the synthesis of $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Phase transitions in $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13 (7), 1835.
- (116) A. I. Becerro, A. Escudero, Phase transitions in Lu-doped $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ at high temperatures, *Chem. Mater.* **2005**, 17 (1), 112–117.
- (117) Y. Li, B. You, W. Zhao, W. Zhang, M. Yin, Synthesis and Luminescent Properties of Nano-scale $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Re}^{3+}$ ($\text{Re}=\text{Eu}$, Tb) Phosphors via Sol-Gel Method, *Chinese J. Chem. Phys.* **2008**, 21 (4), 376–380.
- (118) D. J. M. J. M. Bevan, Ordered intermediate phases in the system $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, 1 (1–2), 49–59.
- (119) H. S. Kang, Y. C. Kang, H. D. Park, Y. G. Shul, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ phosphor particles prepared from colloidal and aqueous solutions by spray pyrolysis, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2005**, 80 (2), 347–351.
- (120) C. Lin, H. Wang, D. Kong, M. Yu, X. Liu, Z. Wang, J. Lin, Silica Supported Submicron $\text{SiO}_2@ \text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{SiO}_2@ \text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Spherical Particles with a Core–Shell Structure: Sol–Gel Synthesis and Characterization, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3667–3675.
- (121) E. Coetsee, J. J. Terblans, H. C. Å. Swart, Degradation of $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ phosphor powders, **2007**, 126, 37–42.
- (122) X. Qin, Y. Ju, S. Bernhard, N. Yao, Europium-doped yttrium silicate nanophosphors prepared by flame synthesis, *Mater. Res. Bull.* **2007**, 42 (8), 1440–1449.
- (123) V. V. Seminko, A. A. Masalov, Y. I. Boyko, Y. V. Malyukin, Strong segregation of doped ions in $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ nanocrystals, *J. Lumin.* **2012**, 132 (9), 2443–2446.
- (124) F. Kang, Y. Zhang, M. Peng, Controlling the energy transfer via multi luminescent centers to achieve white light/tunable emissions in a single-phased $\text{X}_2\text{-type } \text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ phosphor for ultraviolet converted Leds, *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (4), 1462–1473.
- (125) H. S. Kang, Y. C. Kang, H. D. Park, Y. G. Shul, Green-emitting yttrium silicate phosphor particles prepared by large scale ultrasonic spray pyrolysis, *Korean J. Chem. Eng.* **2003**, 20 (5), 930–933.
- (126) Y. Kiyokawa, Y. Hasegawa, H. Aizawa, T. Katsumata, S. Komuro, Fluorescence thermometer application of Eu doped Y_2SiO_5 crystal, *SICE-ICASE Int. Jt. Conf.* **2006**, 1613–1616.
- (127) N. Ishiwada, E. Fujii, T. Yokomori, Evaluation of Dy-doped phosphors ($\text{YAG}:\text{Dy}$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Dy}$, and $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Dy}$) as thermographic phosphors, *J. Lumin.* **2017**.
- (128) W. Zhou, R. Zou, X. Yang, N. Huang, J. Huang, H. Liang, J. Wang, Core-decomposition-facilitated fabrication of hollow rare-earth silicate nanowalnuts from core–shell structures via the Kirkendall effect, *Nanoscale* **2015**, 7 (32), 13715–13722.
- (129) A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline $\text{Nd}:\text{YAG}$ Ceramics for Solid-State Lasers, *J. Am.*

- Ceram. Soc.* **1995**, 78 (4), 1033–1040.
- (130) A. Benayas, B. del Rosal, A. Pérez-Delgado, K. Santacruz-Gómez, D. Jaque, G. A. Hirata, F. Vetrone, Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, 3 (5), 687–694.
- (131) K. Schneider, S. Schiller, U. Mlynek, M. Bode, I. Freitag, 1.1-W single-frequency 532-nm radiation by second-harmonic generation of a miniature Nd:YAG ring laser, *Opt. Lett.* **1996**, 21 (24), 1999–2001.
- (132) M. Upasani, B. Butey, S. V. Moharil, Photoluminescence study of rare earth doped Yttrium aluminum garnet—YAG:RE (RE: Eu^{3+} , Pr^{3+} and Tb^{3+}), *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* **2016**, 127 (4), 2004–2006.
- (133) V. Tucureanu, A. Matei, A. M. Avram, Synthesis and characterization of YAG:Ce phosphors for white LEDs, *Opto-Electronics Rev.* **2015**, 23 (4), 271–277.
- (134) S. Hu, C. Lu, X. Liu, Z. Xu, Optical temperature sensing based on the luminescence from YAG:Pr transparent ceramics, *Opt. Mater. (Amst.)* **2016**, 60, 394–397.
- (135) N. J. Neal, J. Jordan, D. Rothamer, Simultaneous Measurements of In-Cylinder Temperature and Velocity Distribution in a Small-Bore Diesel Engine Using Thermographic Phosphors, *SAE Int. J. Engines* **2013**, 6 (1), 2013-01-0562.
- (136) G. Shao, C. Lou, D. Xiao, Enhancing the efficiency of solar cells by down shifting YAG:Ce³⁺ phosphors, *J. Lumin.* **2015**, 157, 344–348.
- (137) T. Kissel, J. Brübach, M. Euler, M. Frotscher, C. Litterscheid, B. Albert, A. Dreizler, Phosphor thermometry: On the synthesis and characterisation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ (YAG:Eu) and $\text{YAlO}_3:\text{Eu}$ (YAP:Eu), *Mater. Chem. Phys.* **2013**, 140 (2–3), 435–440.
- (138) A. L. Heyes, S. Seefeldt, J. P. Feist, Two-colour phosphor thermometry for surface temperature measurement, *Opt. Laser Technol.* **2006**, 38 (4–6), 257–265.
- (139) L. P. Goss, A. A. Smith, M. E. Post, Surface thermometry by laser-induced fluorescence, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, 60 (12), 3702–3706.
- (140) J. P. Feist, A. L. Heyes, S. Seefelt, Thermographic phosphor thermometry for film cooling studies in gas turbine combustors, *Proc. Inst. Mech. Eng.* **2003**, 217 (2), 193–200.
- (141) A. L. Heyes, On the design of phosphors for high-temperature thermometry, *J. Lumin.* **2009**, 129 (12), 2004–2009.
- (142) M. R. Cates, S. W. Allison, S. L. Jaiswal, D. L. Beshears, YAG:Dy and YAG:Tm Fluorescence Above 1400 °C, *49th Int. Instrum. Symp.* **2003**.
- (143) S. J. Skinner, J. P. Feist, I. J. E. Brooks, S. Seefeldt, A. L. Heyes, YAG:YSZ composites as potential thermographic phosphors for high temperature sensor applications, *Sensors Actuators B* **2009**, 136, 52–59.
- (144) H. K. Yang, J. H. Jeong, Synthesis, Crystal Growth, and Photoluminescence Properties of YAG:Eu³⁺ Phosphors by High-Energy Ball Milling and Solid-State Reaction, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 226–230.
- (145) T. Ghrib, A. L. Al-Otaibi, M. A. Almessiere, A. Ashahri, I. Masoudi, Structural, optical and thermal properties of the Ce doped YAG synthesized by solid state reaction method, *Thermochim. Acta* **2017**, 654, 35–39.
- (146) Y. Hu, C. Li, F. Gu, J. Ma, Preparation and formation mechanism of alumina hollow nanospheres via high-speed jet flame combustion, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46 (24), 8004–8008.
- (147) W. Cai, J. Yu, S. Mann, Template-free hydrothermal fabrication of hierarchically organized γ -AlOOH hollow microspheres, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 122, 42–47.
- (148) X. Wu, D. Wang, Z. Hu, G. Gu, Synthesis of γ -AlOOH (γ - Al_2O_3) self-encapsulated and hollow architectures, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 109 (2–3), 560–564.
- (149) Y. Xia, R. Mokaya, Hollow spheres of crystalline porous metal oxides: A generalized synthesis route via nanocasting with mesoporous carbon hollow shells, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (30), 3126.

- (150) Y. C. Kang, H. S. Roh, H. D. Park, S. B. Park, Optimization of VUV characteristics and morphology of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor particles in spray pyrolysis, *Ceram. Int.* **2003**, 29 (1), 41–47.
- (151) M. J. Kim, J. H. Park, K. Y. Lee, S. Lee, G. S. Han, H. J. Song, H. Shin, T. K. Ahn, H. S. Jung, Cerium-doped yttrium aluminum garnet hollow shell phosphors synthesized via the Kirkendall effect, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (2), 1145–1151.
- (152) M. R. Royce, United States Patent 3418246; **1968**.
- (153) C. C. Kang, R. S. Liu, J. C. Chang, B. J. Lee, Synthesis and Luminescent Properties of a New Yellowish-Orange Afterglow Phosphor $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$, *Chem. Mater.* **2003**, 15 (21), 3966–3968.
- (154) R. P. S. Chakradhar, B. J. Basu, R. V. Lakshmi, Effect of particle size and dopant concentration on photophysical properties of Eu^{3+} -doped rare earth oxysulphide phosphor coatings, *Spectrochim. Acta Part A* **2011**, 78 (2), 783–787.
- (155) Y. Kawahara, V. Petrykin, T. Ichihara, N. Kijima, M. Kakihana, Synthesis of high-brightness sub-micrometer $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ red phosphor powders by complex homogeneous precipitation method, *Chem. Mater.* **2006**, 18 (26), 6303–6307.
- (156) L. Yang, J. Wang, X. Dong, G. Liu, W. Yu, Synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ luminescent nanobelts via electrospinning combined with sulfurization technique, *J. Mater. Sci.* **2013**, 48 (2), 644–650.
- (157) L. Han, M. Pan, Y. Lv, Y. Gu, X. Wang, D. Li, Q. Kong, X. Dong, Fabrication of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ hollow nanofibers by sulfurization of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ hollow nanofibers, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2014**, 26 (2), 677–684.
- (158) S. Q. Deng, Z. P. Xue, Y. H. Yang, Q. Yang, Y. L. Liu, Template-free Fabrication and Luminescent Characterization of Highly Uniform and Monodisperse $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Sm}^{3+}$ Hollow Submicrospheres, *J. Mater. Sci. Technol.* **2012**, 28 (7), 666–672.
- (159) P.-F. Ai, Y.-L. Liu, L.-Y. Xiao, H.-J. Wang, J.-X. Meng, Synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{4+}$ hollow microspheres via homogeneous precipitation route, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2010**, 11 (3), 035002 (1-5).
- (160) J. P. Feist, A. L. Heyes, The characterization of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Sm}$ powder as a thermographic phosphor for high temperature applications, *Meas. Sci. Technol.* **2000**, 11 (7), 942–947.
- (161) S. H. M. Poort, W. Janssen, G. Blasse, Optical properties of Eu^{2+} -activated orthosilicates and orthophosphates, *J. Alloys Compd.* **1997**, 260 (1), 93–97.
- (162) P. Dorenbos, Energy of the first $^4\text{f}_7 \rightarrow ^4\text{f}_6^5\text{d}$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds, *J. Lumin.* **2003**, 104 (4), 239–260.
- (163) A. M. Pires, M. R. Davolos, O. L. Malta, $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ associates luminescence in Ba_2SiO_4 , *J. Lumin.* **1997**, 74, 244–246.
- (164) L. M. Levinson, United States Patent 6429583; **2002**.
- (165) J. K. Han, M. E. Hannah, A. Piquette, J. B. Talbot, K. C. Mishra, J. McKittrick, Particle morphology and luminescence properties of green emitting $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ through a hydrothermal reaction route, *J. Lumin.* **2015**, 161, 20–24.
- (166) W. Zhi-Jun, Y. Zhi-Ping, G. Qing-Lin, L. Pan-Lai, F. Guang-Sheng, Luminescence characteristics of Eu^{2+} activated Ca_2SiO_4 , Sr_2SiO_4 and Ba_2SiO_4 phosphors for white LEDs, **2009**, 18 (5), 2068–2071.
- (167) H. Feng, Y. Yang, X. Zhang, Y. Xu, J. Guan, Synthesis and luminescence of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ micro-spherical phosphors by a spray-drying process, *Superlattices Microstruct.* **2015**, 78, 150–155.
- (168) J. Y. Tang, H. Zhong, L. Y. Hao, X. Xu, Synthesis of the uniform hollow spherical $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors via an h-BN protective method, *Opt. Mater. (Amst.)* **2013**, 35 (12), 2618–2623.
- (169) J. Ryu, Y. W. Suh, D. J. Suh, D. J. Ahn, Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds, *Carbon N. Y.* **2010**, 48 (7), 1990–1998.

- (170) Parr Instruments, Operation Instructions for Parr Acid Digestion Bombs (No. 249M), **2014**, 1–16.
- (171) A. M. Kevorkov, V. F. Karyagin, A. I. Munchaev, E. M. Uyukin, N. B. Bolotina, T. S. Chernaya, K. S. Bagdasarov, V. I. Simonov, Y₂O₃ single crystals: Growth, structure, and photoinduced effects, *Kristallografiya* **1995**, 40, 28–32.
- (172) V. Swamy, H. J. Seifert, F. Aldinger, Thermodynamic properties of Y₂O₃ phases and the yttrium–oxygen phase diagram, *J. Alloys Compd.* **1998**, 269 (1–2), 201–207.
- (173) SGTE, Substance Database SSUB Vers. 5.2, **2017**.
- (174) D. Y. Kosyanov, V. N. Baumer, R. P. Yavetskiy, V. L. Voznyy, V. B. Kravchenko, Y. L. Kopylov, A. V. Tolmachev, Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ laser ceramics: Influence of the size of yttrium oxide particles on sintering, *Crystallogr. Reports* **2015**, 60 (2), 299–305.
- (175) C. Abram, B. Fond, A. L. Heyes, F. Beyrau, High-speed planar thermometry and velocimetry using thermographic phosphor particles, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **2013**, 111 (2), 155–160.
- (176) N. Ishiwada, T. Ueda, T. Yokomori, Characteristics of rare earth (RE = Eu, Tb, Tm)-doped Y₂O₃ phosphors for thermometry, *Luminescence* **2011**, 26 (6), 381–389.
- (177) J. El Ghoul, L. El Mir, Structural and optical properties of - Tb³⁺ doped Y₂O₃ nanoparticles, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, 28 (12), 9066–9071.
- (178) I. Cho, J. Kang, Y. Sohn, Photoluminescence Imaging of SiO₂@Y₂O₃:Eu(III) and SiO₂@Y₂O₃:Tb(III) Core-Shell Nanostructures, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, 35 (2), 575–580.
- (179) S. Mukherjee, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, S. V Godbole, R. M. Kadam, U. M. Bhatta, A. K. Tyagi, Effect of structure, particle size and relative concentration of Eu³⁺ and Tb³⁺ ions on the luminescence properties of Eu³⁺ co-doped Y₂O₃:Tb nanoparticles, *Nanotechnology* **2008**, 19 (32), 325704.
- (180) J.-G. Wang, S.-J. Tian, G.-B. Li, F.-H. Liao, X.-P. Jing, Preparation and x-ray characterization of low-temperature phases of R₂SiO₅ (R = rare earth elements), *Mater. Res. Bull.* **2001**, 36, 1855–1861.
- (181) R. R. Wills, J. A. Cunningham, J. M. Wimmer, R. W. Stewart, Stability of the silicon yttrium oxynitrides, *J. Am. Ceram. Soc.* **1976**, 59, 269–270.
- (182) Y. Y. Choi, K. S. Sohn, H. D. Park, S. Y. Choi, Luminescence and decay behaviors of Tb-doped yttrium silicate, *J. Mater. Res.* **2001**, 16 (3), 881–889.
- (183) X. Zhang, L. Zhou, Q. Pang, J. Shi, M. Gong, Tunable luminescence and Ce³⁺ - Tb³⁺ - Eu³⁺ energy transfer of broadband-excited and narrow line red emitting Y₂SiO₅:Ce³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺ phosphor, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (14), 7591–7598.
- (184) A. Travlos, N. Boukos, G. Apostolopoulos, A. Dimoulas, Oxygen vacancy ordering in epitaxial layers of yttrium oxide on Si (001), *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82 (23), 4053–4055.
- (185) C. Brecher, G. C. Wei, W. H. Rhodes, Point Defects in Optical Ceramics: High-Temperature Absorption Processes in Lanthana-Strengthened Ytria, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73 (6), 1473–1488.
- (186) M. Dondi, F. Matteucci, G. Baldi, A. Barzanti, G. Cruciani, I. Zama, C. L. Bianchi, Gray-blue (Al₂O₃) - (MoO_x) ceramic pigments: crystal structure, colouring mechanism and performance, *Dye. Pigment.* **2008**, 76, 179–186.
- (187) R. Widmer, A.-K. Malsy, T. Armbruster, Effects of heat treatment on red gemstone spinel: single-crystal X-ray, Raman, and photoluminescence study, *Phys. Chem. Miner.* **2015**, 42, 251–260.
- (188) C. Hamm, Dissertation, Synthese, Charakterisierung und magnetische Eigenschaften ausgewählter Laves- und MAX- Phasen, TU Darmstadt, **2017**.
- (189) C. Platzer-Björkman, J. Lu, J. Kessler, L. Stolt, Interface study of CuInSe₂/ZnO and Cu(In,Ga)Se₂/ZnO devices using ALD ZnO buffer layers, *Thin Solid Films* **2003**, 431–432 (3), 321–325.
- (190) L. Dobrzycki, E. Bulska, D. A. Pawlak, Z. Frukacz, K. Wozniak, Structure of YAG

- crystals doped/substituted with erbium and ytterbium, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7656–7664.
- (191) N. Fuhrmann, J. Brübach, A. Dreizler, Phosphor thermometry: A comparison of the luminescence lifetime and the intensity ratio approach, *Proc. Combust. Inst.* **2013**, *34* (2), 3611–3618.
- (192) M. Mikami, S. Nakamura, Electronic structure of rare-earth sesquioxides and oxysulfides, *J. Alloys Compd.* **2006**, *408*, 687–692.
- (193) J. Zhang, H. Cui, P. Zhu, C. Ma, X. Wu, H. Zhu, Y. Ma, Q. Cui, Photoluminescence studies of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}(3+)$ under high pressure, *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 1–5.
- (194) T. Schleid, Crystal structure of $\text{D-Y}_2\text{S}_3$ and Y_2OS_2 , *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 1015–1028.
- (195) K. A. Denault, J. Brgoch, S. D. Kloss, M. W. Gaultois, J. Siewenie, K. Page, R. Seshadri, Average and local structure, Debye temperature, and structural rigidity in some oxide compounds related to phosphor hosts, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 7264–7272.
- (196) C. Schilling, C. Hess, Real-Time Observation of the Defect Dynamics in Working Catalysts by Combined Operando Raman / UV-Vis Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* **2018**.
- (197) A. Trovarelli, A. Trovarelli, Catalytic Properties of Ceria and CeO_2 Materials, *Catal. Rev.* **1996**, *38* (4), 439–520.
- (198) C. Li, X. Tang, H. Yi, L. Wang, X. Cui, Applied Surface Science Rational design of template-free $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ hollow nanotube as de- NO_x catalyst at low temperature, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *428*, 924–932.
- (199) Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, Nanostructured Au – CeO_2 catalysts for low-temperature water – gas shift, *Catal. Letters* **2001**, *77* (1–3), 87–95.
- (200) Q. Cui, X. Dong, J. Wang, M. Li, Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning, *J. Rare Earths* **2008**, *26* (5), 664–669.
- (201) D. G. Shchukin, R. A. Caruso, Template synthesis and photocatalytic properties of porous metal oxide spheres formed by nanoparticle infiltration, *Chem. Mater.* **2004**, *16* (11), 2287–2292.
- (202) N. C. Strandwitz, G. D. Stucky, Hollow microporous cerium oxide spheres templated by colloidal silica, *Chem. Mater.* **2009**, *21* (19), 4577–4582.
- (203) C. M. Hamm, L. Alff, B. Albert, Synthesis of microcrystalline Ce_2O_3 and formation of solid solutions between cerium and lanthanum oxides, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2014**, *640* (6), 1050–1053.
- (204) C. Hamm, persönliche Mitteilung, **2017**.
- (205) M. Coduri, M. Scavini, M. Allieta, M. Brunelli, C. Ferrero, Defect structure of Y-doped ceria on different length scales, *Chem. Mater.* **2013**, *25* (21), 4278–4289.
- (206) J. R. Rustad, Density functional calculations of the enthalpies of formation of rare-earth orthophosphates, *Am. Mineral.* **2012**, *97*, 791–799.
- (207) T. Wang, O. Sel, I. Djerdj, B. Smarsly, Preparation of a large Mesoporous CeO_2 with crystalline walls using PMMA colloidal crystal templates, *Colloid Polym. Sci.* **2006**, *285* (1), 1–9.

7 Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: SCHEMATISCHER AUFBAU EINES RÖNTGENDIFFRAKTOMETERS MIT TRANSMISSIONSGEOMETRIE.....	7
ABBILDUNG 2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES RASTERELEKTRONENMIKROSKOPS (MIT FREUNDLICHER GENEHMIGUNG DER SPRINGER CUSTOMER SERVICE CENTRE GMBH VERWENDET, COPYRIGHT 1977). ²⁶	11
ABBILDUNG 3: SCHEMATISCHER AUFBAU EINES TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPS (MIT FREUNDLICHER GENEHMIGUNG DER SPRINGER CUSTOMER SERVICE CENTRE GMBH VERWENDET, COPYRIGHT 2011). ²⁷	13
ABBILDUNG 4: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES ENERGIELEVELDIAGRAMMS BEI FLUORESCENZ UND PHOSPHORESCENZ.....	15
ABBILDUNG 5: JABLONSKI-DIAGRAMM ZUR DARSTELLUNG DER PHOTOPHYSIKALISCHEN VORGÄNGE VON FLUORESCENZ UND PHOSPHORESCENZ AM BEISPIEL VON Tb^{3+} UND Eu^{3+} (S: SINGULETT, T: TRIPLET, IC: INTERNAL CONVERSION, ISC: INTERSYSTEM CROSSING; MIT FREUNDLICHER GENEHMIGUNG DER ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY VERWENDET, COPYRIGHT 2014). ³⁴	16
ABBILDUNG 6: EXPERIMENTELL BESTIMMTE $4f^n$ -ENERGIELEVELS DER LANTHANOIDTRIFLUORIDE, LnF_3 . DIE HALBKREISE SYMBOLISIEREN DIE ENERGIELEVELS, VON WELCHEN EMISSION BEOBSACHTET WIRD (MIT FREUNDLICHER GENEHMIGUNG DER AIP PUBLISHING LLC VERWENDET, COPYRIGHT 1989). ³⁵ ...	17
ABBILDUNG 7.: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER PRÜFKAMMER ZUR THERMOMETRIE MITTELS LASERSPEKTROSKOPIE VON THERMOGRAPHISCHEN PHOSPHORPARTIKELN. ⁴¹	19
ABBILDUNG 8: FOTOGRAFIE DER PRÜFKAMMER MIT (LINKS) UND OHNE (RECHTS) INSTALLIERTEN THERMOELEMENTEN.....	20
ABBILDUNG 9: AUFBAU ZUR TEMPERATURABHÄNGIGEN BESTIMMUNG VON EMISSIONSSPEKTREN IM OFEN (NICHT EINGEZEICHNET) MIT OPTISCHEM ZUGANG.	21
ABBILDUNG 10: SKIZZE DES ENTWICKELTEN PRÜFSTANDES MIT OPTISCHEN BAUTEILEN. DIE VERWENDETEN KAMERAS SIND CCD-KAMERAS UND DAS FILTERSYSTEM IST FÜR DIE <i>RATIO</i> -METHODE AUSGELEGT. .	22
ABBILDUNG 11: VERGLEICH DER ABKLINGZEITEN IN ABHÄNGIGKEIT DER TEMPERATUR VON VERSCHIEDENEN THERMOGRAPHISCHEN PHOSPHOREN (MIT FREUNDLICHER GENEHMIGUNG VON ELSEVIER VERWENDET, COPYRIGHT 2011). ⁴⁴	23
ABBILDUNG 12: TEMPERATURABHÄNGIGE EMISSIONSSPEKTREN (LINKS) UND ZUGEHÖRIGE INTENSITÄTSVERHÄLTNISSE ZWISCHEN 455 NM UND 497 NM (RECHTS) VON YAG:DY (MIT FREUNDLICHER GENEHMIGUNG VON IOP PUBLISHING VERWENDET, COPYRIGHT 2010). ⁴⁵	24
ABBILDUNG 13: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES AUFBAUS EINES WÄRMESTROM-DIFFERENZKALORIMETERS.....	26
ABBILDUNG 14: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER STRUKTUR VON Y_2O_3 MIT VERANSCHAULICHUNG DER KOORDINATIONSPOLYEDER VON Y^{3+} (GRAU) UND O^{2-} (ROT).....	35

ABBILDUNG 15: NORMIERTES EMISSIONSSPEKTRUM VON $Y_2O_3:Eu$ NACH UV-ANREGUNG MIT $\lambda = 266$ NM.	36
ABBILDUNG 16: KOORDINATIONSPOLYEDER UM DIE VERSCHIEDENEN Y^{3+} -LAGEN IN Y_2O_3 MIT S_6 - BZW. C_2 -SYMMETRIE (Y: GRAU, O: ROT).	37
ABBILDUNG 17: KRISTALLSTRUKTUR VON Y_2SiO_5 IN DER MONOKLINEN NIEDERTEMPORATURPHASE (RAUMGRUPPE: $P2_1/C$, Y: GRAU, Si: BLAU, O: ROT).	40
ABBILDUNG 18: HOCHTEMPERATURMODIFIKATION VON Y_2SiO_5 IN DER RAUMGRUPPE $C2/C$ (Y: GRAU, Si: BLAU, O: ROT).	41
ABBILDUNG 19: KRISTALLSTRUKTUR VON $Y_3Al_5O_{12}$ SOWIE DARSTELLUNG DER KOORDINATIONSPOLYEDER DER METALLIONEN (Y: GRAU, Al: BLAU, O: ROT).	43
ABBILDUNG 20: EMISSIONSSPEKTREN VERSCHIEDENER OXIDSULFIDE MIT EUROPIUMDOTIERUNG NACH UV-ANREGUNG MIT $\lambda = 334$ NM (MIT FREUNDLICHER GENEHMIGUNG VON ELSEVIER VERWENDET, COPYRIGHT 2011). ¹⁵⁴	46
ABBILDUNG 21: EMISSIONSSPEKTREN VON $Ba_2SiO_4:Eu$ HERGESTELLT MIT VERSCHIEDENEN REAKTIONSBEDINGUNGEN UNTER UV-ANREGUNG MIT $\lambda = 380$ NM (MIT FREUNDLICHER GENEHMIGUNG VON ELSEVIER VERWENDET, COPYRIGHT 2015). ¹⁶⁵	48
ABBILDUNG 22: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER AUTOKLAVEN MIT TEFLONINNENGEFÄß (PARR 4748, MIT FREUNDLICHER GENEHMIGUNG VON PARR INSTRUMENT VERWENDET). ¹⁷⁰	50
ABBILDUNG 23: AUFNAHME DER KOHLENSTOFF-TEMPLATPARTIKEL UNTER DEM DIGITALMIKROSKOP.	51
ABBILDUNG 24: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN DER VERWENDETEN SiO_2 -MIKROKUGELN MIT UNTERSCHIEDLICHEN VERGRÖßERUNGEN.	52
ABBILDUNG 25: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHME DER VERWENDETEN ALUMINIUMPARTIKEL.	52
ABBILDUNG 26: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN VON EXPANCEL 921 WE 40 D24.	53
ABBILDUNG 27: DARSTELLUNG DES GEMESSENEN RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMMS VON $Y_2O_3:Eu_{8\%}$ (SCHWARZ) MIT AUFTRAGUNG DES MITTELS RIETVELD-ANPASSUNG BERECHNETEN DIFFRAKTOGRAMMS (ORANGE), DARUNTER DIFFERENZKURVE (GRAU).	56
ABBILDUNG 28: ÜBERSICHTSAUFNAHME VON $Y_2O_3:Eu$ -MIKROHOHLKUGELN (HREM).	58
ABBILDUNG 29: GRÖßENVERTEILUNG DES EXPANCEL-TEMPLATS (LINKS) UND DER $Y_2O_3:Eu$ -MIKROPARTIKEL (RECHTS). ⁴¹	59
ABBILDUNG 30: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN VON $Y_2O_3:Eu$ -MIKROHOHLKUGELN.	59
ABBILDUNG 31: TEM-AUFNAHMEN VON BRUCHSTÜCKEN VON $Y_2O_3:Eu$ -MIKROHOHLKUGELN, LINKS: AUSSCHNITT EINER AUFRECHT STEHENDEN WAND, RECHTS: HOCHAUFLÖSENDE AUFNAHME ZUR VERDEUTLICHUNG DER KRISTALLINITÄT. ⁴¹	60
ABBILDUNG 32: LINKS: RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMME FÜR PROBEN DER $Y_2O_3:Eu$ -DOTIERUNGSREIHE (GEMESSEN: SCHWARZ, BERECHNET: ORANGE). EINSCHUB: ABHÄNGIGKEIT DES GITTERPARAMETERS a VON DER EUROPIUMKONZENTRATION. RECHTS:	

AUSSCHNITT DES (440)-REFLEXES ZUR VERDEUTLICHUNG DER ZUNAHME DES ELEMENTARZELLENVOLUMENS. ⁴¹	61
ABBILDUNG 33: DSC-MESSUNGEN AN Y ₂ O ₃ DOTIERT MIT 8% EUROPIUM (BLAU: MIKROHOHLKUGELN, GRÜN: KOMPAKTIERTE MIKROHOHLKUGELN, SCHWARZ: BERECHNETE WERTE). ⁴¹	62
ABBILDUNG 34: TEMPERATURABHÄNGIGE MESSUNGEN DER EMISSIONSSPEKTREN VON Y ₂ O ₃ :EU- MIKROHOHLKUGELN MIT 8% DOTIERUNGSGRAD (ANREGUNGSWELLENLÄNGE: 266 NM). DIE WELLENLÄNGENBEREICHE DER VERWENDETEN FILTERSYSTEME SIND IM EINSCHUB IN BLAU BZW. ROT DARGESTELLT. ⁴¹	64
ABBILDUNG 35: FOTOGRAFIE VON IM PRÜFSTAND AEROLISIERTEN, ANGEREGTEN Y ₂ O ₃ :EU _{8%} -MIKROHOHLPARTIKELN.	65
ABBILDUNG 36: INTENSITÄTSVERHÄLTNISS IM PRÜFSTAND IN ABHÄNGIGKEIT VON DER UMGEBUNGSTEMPERATUR SOWIE DIE DARAUS BESTIMMTE SENSITIVITÄT. ⁴¹	65
ABBILDUNG 37: ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN (OBEN: HREM, UNTEN: TEM) VON Y ₂ O ₃ :EU-MIKROHOHLPARTIKELN SYNTHETISIERT MIT EINER HEIZRATE VON 1 K·MIN ⁻¹	67
ABBILDUNG 38: ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN (OBEN: HREM, UNTEN: TEM) VON Y ₂ O ₃ :EU-MIKROHOHLPARTIKELN SYNTHETISIERT MIT EINER HEIZRATE VON 4 K·MIN ⁻¹	67
ABBILDUNG 39: ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN (OBEN: HREM, UNTEN: TEM) VON Y ₂ O ₃ :EU-MIKROHOHLPARTIKELN SYNTHETISIERT MIT EINER HEIZRATE VON 10 K·MIN ⁻¹	68
ABBILDUNG 40: ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN (OBEN: HREM, UNTEN: TEM) VON Y ₂ O ₃ :EU-MIKROHOHLPARTIKELN SYNTHETISIERT BEI 1100 °C.	69
ABBILDUNG 41: ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN (OBEN: HREM, UNTEN: TEM) VON Y ₂ O ₃ :EU-MIKROHOHLPARTIKELN SYNTHETISIERT BEI 1200 °C.	69
ABBILDUNG 42: ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN (OBEN: HREM, UNTEN LINKS: HREM, UNTEN RECHTS: TEM) VON Y ₂ O ₃ :EU-MIKROHOHLPARTIKELN, SYNTHETISIERT MIT FÜNFACHER PRECURSORKONZENTRATION BEI 1000 °C.	70
ABBILDUNG 43: DARSTELLUNG DES GEMESSENEN RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMMS VON Y ₂ O ₃ :TB _{4%} (SCHWARZ) MIT AUFTRAGUNG DES MITTELS RIETVELD-ANPASSUNG BERECHNETEN DIFFRAKTOGRAMMS (ORANGE), DARUNTER DIFFERENZKURVE (GRAU).	73
ABBILDUNG 44: HREM-AUFNAHMEN DER Y ₂ O ₃ :TB-MIKROHOLKUGELN.	75
ABBILDUNG 45: MITTELS EDX BESTIMMTER TERBIUMGEHALT VERGlichen MIT DEM THEORETISCHEN TERBIUMGEHALT IN VERSCHIEDENEN Y ₂ O ₃ :TB-PROBEN.	76
ABBILDUNG 46: RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMME VON Y ₂ O ₃ :TB _x (X = 3-10%) SOWIE VERGRÖßERUNG DES (440)-REFLEXES BEI CA. 48,5°. ZUR VERDEUTLICHUNG DER VERSCHIEBUNG DER REFLEXE IST EINE HILFSLINIE EINGEFÜGT.	77
ABBILDUNG 47: EMISSIONSSPEKTREN VON Y ₂ O ₃ :TB BEI RAUMTEMPERATUR (ANREGUNGSWELLENLÄNGE: 266 NM), EINSCHUB: VERGLEICH DER MAXIMALEN INTENSITÄTEN DES PEAKS BEI 541 NM.	78

ABBILDUNG 48: EMISSIONSSPEKTREN VON $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{TB}_{4\%}$ ZWISCHEN RAUMTEMPERATUR UND 673 K (ANREGUNGSWELLENLÄNGE: 266 NM). IM EINSCHUB SIND DIE INTENSITÄTEN BEI 541 NM IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR DARGESTELLT.	79
ABBILDUNG 49: DARSTELLUNG DES GEMESSENEN RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMMS VON $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{EU}_{8\%}, \text{TB}_{1\%}$ (SCHWARZ) MIT AUFTRAGUNG DES MITTELS RIETVELD-ANPASSUNG BERECHNETEN DIFFRAKTOGRAMMS (ORANGE), DARUNTER DIFFERENZKURVE (GRAU).	81
ABBILDUNG 50: REM-AUFNAHMEN VON $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{EU}, \text{TB}$ -PROBEN.	82
ABBILDUNG 51: EMISSIONSSPEKTREN VON $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{EU}_{4\%}, \text{TB}_{\text{X}\%}$ ($\text{X} = 1-4$) BEI EINER ANREGUNGSWELLENLÄNGE VON 266 NM. IM EINSCHUB IST DIE MAXIMALE INTENSITÄT BEI 611 NM AUFGETRAGEN.	84
ABBILDUNG 52: EMISSIONSSPEKTREN VON $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{EU}_{8\%}, \text{TB}_{\text{X}\%}$ ($\text{X} = 1-4$) BEI EINER ANREGUNGSWELLENLÄNGE VON 266 NM. IM EINSCHUB IST DIE MAXIMALE INTENSITÄT BEI 611 NM AUFGETRAGEN.	84
ABBILDUNG 53: EMISSIONSSPEKTREN VON $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{EU}_{8\%}, \text{TB}_{1\%}$ BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN UND EINER ANREGUNGSWELLENLÄNGE VON 266 NM.	85
ABBILDUNG 54: GEMESSENES RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMM VON $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{EU}_{8\%}$ -MIKROHOHLKUGELN (SCHWARZ), MIT AUF BASIS DES LITERATURBEKANNTEN ¹⁸⁰ STRUKTURMODELLS BERECHNETEN (RIETVELD-METHODE) DIFFRAKTOGRAMMS (ORANGE), DARUNTER DIFFERENZKURVE (GRAU).	88
ABBILDUNG 55: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIEAUFNAHMEN VON $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{EU}_{8\%}$ -MIKROHOHLKUGELN. LINKS: ÜBERSICHTSAUFNAHME MIT GERINGER VERGRÖßERUNG, RECHTS: VERGRÖßERUNG EINER EINZELNEN MIKROHOHLKUGEL MIT LOCH.	89
ABBILDUNG 56: EMISSIONSSPEKTREN VON $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{EU}_{8\%}$ BEI ANREGUNG MIT EINER WELLENLÄNGE VON 266 NM. IM EINSCHUB IST DIE INTENSITÄT DES EMISSIONSPEAKS BEI 614 NM IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR GEZEIGT.	90
ABBILDUNG 57: GEMESSENES RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMM VON $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{TB}_{4\%}$ -MIKROHOHLKUGELN (SCHWARZ), MIT AUF BASIS DES LITERATURBEKANNTEN ¹⁸⁰ STRUKTURMODELLS BERECHNETEN (RIETVELD-METHODE) DIFFRAKTOGRAMMS (ORANGE), DARUNTER DIFFERENZKURVE (GRAU).	92
ABBILDUNG 58: RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE-AUFNAHMEN VON $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{TB}_{4\%}$ -MIKROHOHLPARTIKELN. LINKS: ÜBERSICHTSAUFNAHME MIT GERINGER VERGRÖßERUNG, RECHTS: DARSTELLUNG EINES LOCHS IN DER PARTIKELWAND.	93
ABBILDUNG 59: RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMME VON $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{TB}_{\text{X}}$ ($2\% \leq \text{X} \leq 8\%$, OBEN) MIT THEORETISCHEM DIFFRAKTOGRAMM (UNTEN). ¹⁸⁰ DIE MIT STERNEN GEKENNZEICHNETEN REFLEXE KÖNNEN DER FREMDPHASE $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ ZUGEORDNET WERDEN. ¹⁸¹	94
ABBILDUNG 60: AUFTRAGUNG DER MITTELS EDX BESTIMMTEN TERBIUMKONZENTRATION IN $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{TB}$ IN ABHÄNGIGKEIT VON DER THEORETISCHEN KONZENTRATION.	95
ABBILDUNG 61: EMISSIONSSPEKTREN VON $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{TB}_{\text{X}}$ ($2\% \leq \text{X} \leq 8\%$) BEI RAUMTEMPERATUR UNTER ANREGUNG MIT $\lambda = 266$ NM. DER EINSCHUB ZEIGT DIE INTENSITÄTEN DES PEAKS BEI 542 NM IN ABHÄNGIGKEIT VOM DOTIERUNGSGRAD.	96

ABBILDUNG 62: TEMPERATURABHÄNGIGE EMISSIONSSPEKTREN VON $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:TB}_{6\%}$ BEI EINER ANREGUNG MIT $\lambda = 266 \text{ nm}$. IM EINSCHUB IST DER TEMPERATURVERLAUF DER MAXIMALEN INTENSITÄT DES EMISSIONSPEAKS BEI 542 nm DARGESTELLT.	97
ABBILDUNG 63: RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMM VON Al_2O_3 (SCHWARZ). DARUNTER SIND DIE THEORETISCHEN DIFFRAKTOGRAMME VON $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BLAU) ¹⁸⁶ UND MgAl_2O_4 (GRÜN) ¹⁸⁷ AUFGETRAGEN.	100
ABBILDUNG 64: REM-AUFNAHMEN DER Al_2O_3 -MIKROHOHLPARTIKEL.	101
ABBILDUNG 65: GEMESSENES RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMM VON $\text{YAG:Eu}_{5\%}$ -MIKROHOHLKUGELN (SCHWARZ), MIT AUF BASIS DES LITERATURBEKANNTEN ¹⁹⁰ STRUKTURMODELLS BERECHNETEN (RIETVELD-METHODE) DIFFRAKTOGRAMMS (ORANGE), DARUNTER DIFFERENZKURVE (GRAU).	103
ABBILDUNG 66: REM-ÜBERSICHTSAUFNAHME VON $\text{YAG:Eu}_{5\%}$ (LINKS) UND HREM-AUFNAHME BEI ERHÖHTER VERGRÖßERUNG INKLUSIVE BESCHÄDIGTER HOHLPARTIKEL (RECHTS).	104
ABBILDUNG 67: REAKTIONSGEFÄß ZUR BILDUNG EINER SCHWEFELHALTIGEN ATMOSPHÄRE FÜR DIE SUBSTITUTION VON SAUERSTOFF DURCH SCHWEFEL IN $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -MIKROHOHLKUGELN.	106
ABBILDUNG 68: GEMESSENES RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMM VON $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ UND Y_2O_3 . (SCHWARZ) MIT BERECHNETEM DIFFRAKTOGRAMM (RIETVELD-METHODE, ORANGE), DARUNTER DIFFERENZKURVE (GRAU). THEORETISCHE DIFFRAKTOGRAMME VON $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ (BLAU) ¹⁹² UND Y_2O_3 (ROT). ¹⁹³ DIE MIT STERNEN GEKENNZEICHNETEN REFLEXE KÖNNEN Y_2O_3 ZUGEORDNET WERDEN. ..	107
ABBILDUNG 69: RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMM DES PRODUKTES DER SULFURIERUNG VON $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ -MIKROHOHLKUGELN NACH ZWEI STUNDEN REAKTIONSZEIT (SCHWARZ) UND THEORETISCHES DIFFRAKTOGRAMM VON Y_2S_3 (GRÜN). ¹⁹⁴	108
ABBILDUNG 70: REM-AUFNAHMEN VON $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ -MIKROHOHLPARTIKELN BEI UNTERSCHIEDLICHEN VERGRÖßERUNGEN.	109
ABBILDUNG 71: REM-AUFNAHMEN VON Y_2S_3 -MIKROHOHLPARTIKELN BEI UNTERSCHIEDLICHEN VERGRÖßERUNGEN.	109
ABBILDUNG 72: GEMESSENES RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMM VON $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}_{5\%}$ -MIKROHOHLKUGELN (SCHWARZ), MIT AUF BASIS DES LITERATURBEKANNTEN ¹⁹⁵ STRUKTURMODELLS BERECHNETEN DIFFRAKTOGRAMMS (RIETVELD-METHODE, ORANGE), DARUNTER DIFFERENZKURVE (GRAU).	112
ABBILDUNG 73: HREM-AUFNAHMEN BEI VERSCHIEDENEN VERGRÖßERUNGEN ZUR DARSTELLUNG DER MORPHOLOGIE DER $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$ -PARTIKEL.	113
ABBILDUNG 74: STRUKTUR VON CeO_2 IM KUBISCHEN KRISTALLSYSTEM MIT DER RAUMGRUPPE $Fm\ 3m$ (CE: GRAU, O: ROT).	115
ABBILDUNG 75: STRUKTUR VON Ce_2O_3 IM TRIGONALEN KRISTALLSYSTEM MIT DER RAUMGRUPPE $P\ 3m1$ (CE: GRAU, O: ROT).	116
ABBILDUNG 76: STRUKTUR VON La_2O_3 IM KUBISCHEN KRISTALLSYSTEM MIT DER RAUMGRUPPE $Ia\ 3$ (LA: GRAU, O: ROT).	116

ABBILDUNG 77: RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMM VON CeO_2 (SCHWARZ) MIT AUF BASIS DES LITERATURBEKANNTEN ²⁰⁵ STRUKTURMODELLS BERECHNETER KURVE (RIETVELD-METHODE, ORANGE), DARUNTER DIFFERENZKURVE (GRAU).	118
ABBILDUNG 78: RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOGRAMM VON Ce_2O_3 (SCHWARZ) SOWIE BERECHNETE KURVE (RIETVELD-METHODE, ORANGE) BASIEREND AUF DEN STRUKTURMODELLEN VON $T\text{-Ce}_2\text{O}_3$ ¹⁹² UND $C\text{-La}_2\text{O}_3$ ²⁰⁶ (▪ = TETRAGONALES Ce_2O_3 , ° = KUBISCHES Ce_2O_3 , * = NEBENPHASE), DARUNTER DIFFERENZKURVE (GRAU).	120
ABBILDUNG 79: HREM-AUFNAHMEN VON CeO_2 BEI VERSCHIEDENEN VERGRÖßERUNGEN ($T = 550\text{ °C}$). ...	122
ABBILDUNG 80: HREM-AUFNAHMEN BEI VERSCHIEDENEN VERGRÖßERUNGEN DER BEI 800 °C HERGESTELLTEN CeO_2 -MIKROHOHLPARTIKEL.	122
ABBILDUNG 81: PULVERDIFFRAKTOGRAMM VON DEM VERRIEBENEN SiO_2 -TEMPLAT (<i>EPRUI-SI-30</i> , FIRMA <i>EPRUI NANOPARTICLES & MICROSPHERES</i>).	127
ABBILDUNG 82: PULVERDIFFRAKTOGRAMME VON $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, HERGESTELLT MIT VERSCHIEDENEN HEIZRATEN (SCHWARZ: $1\text{ K}\cdot\text{MIN}^{-1}$, ROT: $4\text{ K}\cdot\text{MIN}^{-1}$, BLAU: $10\text{ K}\cdot\text{MIN}^{-1}$).	127
ABBILDUNG 83: PULVERDIFFRAKTOGRAMME VON $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, HERGESTELLT BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (SCHWARZ: 900 °C , ROT: 1000 °C , BLAU: 1100 °C , TÜRKIS: 1200 °C).	128
ABBILDUNG 84: PULVERDIFFRAKTOGRAMME VON $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, HERGESTELLT MIT VERSCHIEDENEN TEMPLAT-PRECURSOR-VERHÄLTNISSEN (SCHWARZ: $2,5\text{ G}\cdot\text{MMOL}^{-1}$, ROT: $0,83\text{ G}\cdot\text{MMOL}^{-1}$, BLAU: $0,5\text{ G}\cdot\text{MMOL}^{-1}$).	128
ABBILDUNG 85: PULVERDIFFRAKTOGRAMME VON $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_{4\%}\text{,TB}_{X\%}$ (SCHWARZ: $X = 1$, ROT: $X = 2$, BLAU: $X = 3$, TÜRKIS: $X = 4$).	129
ABBILDUNG 86: PULVERDIFFRAKTOGRAMME VON $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}_{8\%}\text{,TB}_{X\%}$ (SCHWARZ: $X = 1$, ROT: $X = 2$, BLAU: $X = 3$, TÜRKIS: $X = 4$).	129

Lothar Bischoff
Neustraße 89
64572 Büttelborn

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den
Lothar Bischoff

Lothar Bischoff
Neustraße 89
64572 Büttelborn

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den
Lothar Bischoff

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum/Ort	Geboren am 22.09.1988 in Darmstadt
Familienstand	verheiratet
Wohnort	Neustraße 89 64572 Büttelborn
Email	lotharbischoff@hotmail.com
Telefon	0176/47749093

Schul- und akademische Ausbildung

08/2014 – 12/2017	Promotion, Arbeitskreis: Prof. Dr. Barbara Albert Technische Universität Darmstadt
05/2013 – 09/2013	Master-Thesis, Arbeitskreis: Prof. Dr. Matthias Rehahn Technische Universität Darmstadt
10/2011 – 09/2013	Master-Studium Chemie Technische Universität Darmstadt
07/2011 – 09/2011	Bachelor-Thesis, Arbeitskreis: Prof. Dr. Matthias Rehahn Technische Universität Darmstadt
10/2008 – 09/2011	Bachelor-Studium Chemie Technische Universität Darmstadt
10/2007 – 09/2008	Bachelor-Studium Mathematik Technische Universität Darmstadt
08/2004 – 06/2007	Prälat-Diehl-Schule, Groß-Gerau

Tätigkeiten

seit 02/2018	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, TU Darmstadt Arbeitsgruppe: Dr. Christina Birkel
08/2014 – 01/2018	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, TU Darmstadt Arbeitskreis: Prof. Dr. Barbara Albert
04/2014 – 09/2014	Rettungsschwimmer, Stadt Mörfelden-Walldorf

Darmstadt, den

.....
Lothar Bischoff